材料科学与技术丛书

R.W.卡恩 P.哈森 E.J.克雷默 主编

(第2A卷)



材料的特征检测

(第I部分)

〔美〕E.利弗森 主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第 2A 卷)

R. W. 卡恩　P. 哈森　E. J. 克雷默　主编

材料的特征检测
(第 I 部分)

〔美〕E. 利弗森　主编

叶恒强　等 译

科 学 出 版 社

1998

图字:01-97-1612号

图书在版编目(CIP)数据

材料的特征检测　第Ⅰ部分/(美)E. 利弗森(Lifshin.E.)主编;叶恒强等译. 一北京:科学出版社,1998.6

书名原文:Characterization of Materials Part Ⅰ

(材料科学与技术丛书,第2A卷)

ISBN 7-03-006435-6

Ⅰ. 材… Ⅱ. ①利… ②叶… Ⅲ. 工程材料-检测 Ⅳ. TB303

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第27760号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

北京双青印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

1998年6月第一版　开本:787×1092 1/16

1998年6月第一次印刷　印张:42 1/4

印数:1—2 600　字数:975 000

定价:95.00元

《材料科学与技术》丛书
中文版编委会

总 译 序

20世纪80年代末，英国剑桥大学的R.W.卡恩教授、德国哥丁根大学的P.哈森教授和美国康乃尔大学的E.J.克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology)丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering)问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共19卷(23分册)，分三大部分：第1～6卷主要阐述材料科学的基础理论；第7～14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第15～19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判，于1996年10月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R.W.卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员R.W.卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯　俊

1998年3月于北京

译 者 序

《材料科学与技术》丛书中将材料的表征集中在第2卷(A,B)介绍,而且给予了两分卷的较大容量,这反映出材料表征技术的重要性和应用范围的广泛性。为了对所涉及的技术提供恰当的介绍,每一章都写得足够详细,但又比较简洁。各章作者都是本领域有成就的专家,所以内容的准确性是无庸置疑的。根据翻译的体会,我们想向读者说明两点:第一,本卷内容在检验与研究中偏向后者,所以没有提及较普遍使用的材料评价技术;在材料的表征及其与技术发展中偏向前者,所以不侧重介绍方法与技术的最终结果。这无疑很适合广大的材料科学工作者参阅。第二,本书原版出版于1992年末,距今已有5年多。虽然材料表征技术的本体是比较稳定的,但新技术的发展也很迅猛。有兴趣的读者可以查阅最近的期刊和会议文集,或请教有关专家以及时掌握近年来的新进展。

本卷(A卷)的翻译主要由中国科学院金属研究所的学者承担,我们还约请了大连海事大学的黑祖昆教授翻译第9章和中国科学院金属腐蚀与防护研究所的贺智端研究员翻译第10章。

丛书序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术（有时称材料工程）更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自已的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用（核材料、生物材料），有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性变形和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内（如有关腐蚀的论述就是编在第 7 卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第 12 卷的一章中）。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢 VCH 出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的 Peter Gregory 博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1991 年 4 月

前　言

表征对于系统地发展新材料及了解其在实际使用中的行为是很重要的。在本丛书所有各卷中，性能与显微组织及化学成分相联系的主题一再重复。第2卷集中介绍为表征合金、半导体、聚合物及陶瓷所需的主要方法。现代材料诸如高温合金，热塑性工程材料和半导体多层膜等，都是多组元、多相的，这些相的细节非常复杂而且通常随加工过程而变化。它们的重要结构特征的尺度会有数量级的差别，有时关键的特点仅存在于原子尺度，即使已制成产品，这些产品在温度与压力等物理环境下仍会发生变化。既然这些物理化学变化会影响制成品的性能，因此也需要了解如何通过调整成分、制备与加工来达到延长产品寿命的制造方法和技术。对材料表征专家的要求是了解特定的设备与分析技术如何能提供是哪些因素使得材料或制成品性能独特的详细信息。对材料科学家、化学家和工程师的要求则是要知道哪些信息对充分表征具体材料与制品是必需的，知道如何运用这些信息去解释材料的行为、发展新材料、改善已有材料的性能、降低价格和按规程要求确保可靠性。

现在已有成千种技术用于表征材料。这些技术的适用性取决于所提供的是什么样品，以及样品对给定探针的响应范围。探针可以是电子、中子、离子、电磁辐射，或者甚至是物理实体的针。响应可以是上述列举射线以某种形式被散射或吸收，但也有可能是二次响应的激发，如辐射或发射质点。可能提供的表征技术范围是如此之广泛，所以每个人只能掌握少数几种。各种学术刊物和技术会议每年有数以百计的论文或报告公布新的表征技术。编撰第2B卷的目的是对一些最重要的技术提供概要的介绍。每一章都写得足够详细以使得读者了解所介绍的仪器是怎样工作的，它能提供哪些信息，以及它的局限性。

第2A卷集中介绍各种显微技术，其放大倍数从光学显微镜的低倍到扫描电子显微镜的高倍，直到透射电子显微镜的非常高分辨能力的倍数。元素分析是基于光与X射线的发射技术。晶体与晶粒结构的问题归纳在X射线衍射、光学显微术和电子衍射结合透射电子显微术等章节。其它章介绍用诸如热分析及同步辐射技术得到的信息。由于用于高分子聚合物的许多分析技术与用于金属及陶瓷分析的有显著不同，所以另辟一章介绍频繁用于这类重要材料的分析技术。

第2B卷包括俄歇显微术、高能离子探针和X射线光电子能谱等表面分析技术，对令人振奋的扫描隧道显微术及原子力显微术等新技术作了专门的介绍。其它章包括中子衍射、X射线散射、小角度散射、体视显微术、机械频

谱术和电子探针分析等。对比较不那么普遍的声显微术也介绍了其信息定量处理的方法。对于那些只对一种信息例如元素分析感兴趣的读者，建议他们先浏览有关的章节，从中发现不同的途径，然后根据自己的需要及资源的可能选择最适合的方法。

我感谢各位作者的辛勤劳动。特别对 R. W. 卡恩教授表示谢意，感谢他所提出的意见，以及他对编辑的建议和帮助选定作者。

E. 利弗森

Schenectady，纽约州，1992 年 2 月

目　　录

1　电子衍射与透射电子显微术

Severin Amelinckx

Laboratorium voor Algemene Natuurkunde en Fysica van de Vaste Stof,

Universiteit Antwerpen, Antwerpen, Belgium

（叶恒强　译）

目　录

符号与缩语表

$A(\boldsymbol{h})$	散射矢 $\boldsymbol{h}$ 的散射振幅
$A(u,v)$	光阑函数
$A(x,y)$	在(x,y)处由晶柱散射的波振幅
$A_B(\boldsymbol{h}),A_D(\boldsymbol{h})$	布拉格衍射峰和漫散射峰的散射振幅
$\boldsymbol{a}_i$	晶体点阵的基矢
$\boldsymbol{b}$	位错的伯格斯矢量
$\boldsymbol{b}_i$	倒易点阵基矢
$B^{(1,2)}(\boldsymbol{r})$	在晶柱中被激发的 Bloch 波
c	真空中光速
C	衬度

C_C	色差系数
C_S	球差系数
d_g	产生反射平面的面间距
d_H	指数为 h,k,l 的面间距
$\boldsymbol{e}$	一套平面界面的法线单位矢
e	电子电荷
E	加速电压
$\boldsymbol{e}_n$	单位法线
f	焦距
$f_e(\theta)$	电子的原子散射因子
F_g	指数为(h_1,h_2,h_3)反射$\boldsymbol{g}$ 的结构因子
$f_X(\theta)$	X 射线的原子散射因子
$F_{u,v}, F_{x,y}$	傅里叶变换
Δf	离焦距离
$\boldsymbol{g}$	倒易点阵矢
$\Delta\boldsymbol{g}_{\parallel,\perp}$	$\Delta\boldsymbol{g}$ 在$\boldsymbol{g}$ 上的平行与垂直分量
$\boldsymbol{h}$	在倒易空间的衍射矢或位矢
h	普朗克常量
h,k,l	米勒指数
$\boldsymbol{H}$	面指数 h,k,l(或 h_1,h_2,h_3)
I_g	衍射束强度
$I_{g,max}$	I_g在 $s_g=0$处的强度
$I(\boldsymbol{h})$	散射矢 $\boldsymbol{h}$ 的散射强度
I_S	衍射束的强度
I_T	透射束的强度
$I_{S,0}, I_{T,0}$	$s_g=0$处的 I_S, I_T
$\boldsymbol{k}$	波矢
$\boldsymbol{K}$	入射电子束进入晶体后经平均内势折射修正后的波矢
K	埃瓦尔德球半径
$\boldsymbol{k}_g$	晶体内衍射波矢;$\boldsymbol{k}_g=\boldsymbol{k}_0+\boldsymbol{g}$
$\boldsymbol{K}_t$	$\boldsymbol{K}$ 的切线分量
$\boldsymbol{k}_0$	晶体内入射波矢
$\boldsymbol{K}_0$	真空中入射电子波波矢
$\boldsymbol{k}_{0,t}, \boldsymbol{K}_{0,t}$	$\boldsymbol{k}_0, \boldsymbol{K}_0$的切线分量
m	长间距的份额
m	相对论性电子质量
$M(s,z)$	完整晶体片的传播矩阵
$m_{A,B}$	A,B 原子的原子份额

m_0	电子的静止质量
n	$\equiv \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}$,位错像的级
N	单胞数目
$q(x,y)$	二维透射函数
q	卫星衍射斑距离,或调制波矢
$\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})$	缺陷的位移场
R_g	振幅 ψ_g/ψ_0之比
$\boldsymbol{r}_j$	第 j 个散射单元的位置
$\boldsymbol{r}_n$	第 n 个散射中心的位置
$\boldsymbol{r}_L$	点阵矢
$\boldsymbol{R}_{\parallel,\perp}$	$\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})$的径向或垂直分量
s,u,x,β	偏离参量的不同写法
S	散射束振幅
s_g	反射 $\boldsymbol{g}_s$的偏离参量
S_g	φ_g 振幅的模长
$s_{g,e},s_{eff}$	在形变晶体中有效的局部偏离参量
S^-	s 改变成$-s$ 对应散射束的振幅
S',S'',T',T''	在双束近似动力学理论中的透射束与散射束振幅
$\hat{S}(\alpha)$	相移矩阵
T	透射束振幅
T_c	转变温度
t_g,t_{-g}	反射束$\boldsymbol{g}$,$-\boldsymbol{g}$ 的消光距离
T^-	s 改变为$-s$ 对应透射束的振幅
u	从薄膜中心到界面的距离
$U(x,y)$	衍射图截断的傅里叶变换
$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}_n)$	$\boldsymbol{r}_n$ 处散射中心的位移
U_g,U_{-g}	约化的点阵势场傅里叶系数
$u_k(\boldsymbol{r})$	有着与点阵势场相同周期的 Block 波函数
$V(\boldsymbol{r})$	点阵势场
$V(z,s)$	真空矩阵
V_C	单胞体积
V_g	点阵势场傅里叶系数
$V_j(\boldsymbol{r})$	第 j 个散射单元的静电势场
V_0	点阵势场的常数部分,平均内势
$V_{def,deformed}$	形变晶体的势
V^*	倒易点阵单胞的体积
$W(\boldsymbol{r})$	点阵势场的虚部
x_{max}	在振幅相位图中峰的位置

z_0, t	晶体厚度
α	由平移界面产生的相位差
α_g	$=2\pi \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{R}$，由平面缺陷产生的相位差
α_i	Cowley-Warren 短程序参数
β	Takagi 偏离参数
β_A	阿贝极限对应的角度
β_i	成对相关系数
γ	层错能
$\delta(u,v)$	狄拉克函数
δ	$=s_1 t_{g1}-s_2 t_{g2}$，在畴界的激发误差
Δ	Laplace 算符
$\delta_L(\boldsymbol{r})$	描述位于 $\boldsymbol{r}_L$ 的散射单元偏离的矢量
$\boldsymbol{\varepsilon}$	附加的位移场
ε	$=eE$，电子能量
ε_w	洛伦兹峰半高度处的半宽度
θ_g	傅里叶系数 V_g 的相位角
θ_B	布拉格角
θ_n	n 级布拉格角
λ	电子或其它辐射的波长
Λ	水纹图的波长
Λ_p	平行水纹图的波长
Λ_r	旋转水纹图的波长
μ	切变模量
$\mu(x,y)$	吸收系数
ν	泊松比
ρ	漫散盘的半径
$\rho_{A,C,S}$	在物空间不同漫散盘的半径
σ_g	反射$\boldsymbol{g}$ 的约化动力学偏离参数
$\bar{\sigma}_i$	第 i 个位置的 Flinn 占位因子
σ_i	σ_g 的虚部
σ_i	占位因子
σ_r	σ_g 的实部
$\sigma_{g,i}$、$\sigma_{g,r}$	σ_g 的虚部与实部
$\sigma_j^{A,B}$	描述第 j 个位置被 A，B 原子占位的因子
τ_g	反射$\boldsymbol{g}$ 的吸收长度
$\varphi(x,y)$	标量势
φ_g	ϕ_g 的振幅
$\phi_{0,g}$	入射束和衍射束的振幅

χ	由于透镜像差造成的相位移动
Ψ	总电子波函数
ψ	电子波函数
ψ_g	衍射束的电子波函数
$\psi_{S,T}$	散射束和透射束的波函数
ψ_0	入射束的电子波函数
Ψ_1,Ψ_2	晶体中 Bloch 波场
ω_j	与过渡态有关的团簇的系数
∇	Nabla 操作符
ANNNI	轴向次近邻的 Ising(模)
B. F.	明场
BZ	布里渊区(边界)
D. F.	暗场
f. c. c.	面心立方
FS	从终点连向起点(伯格斯回路用术语)
h. c. p.	六角密堆积
HREM	高分辨电子显微术
RH	右手
TEM	透射电子显微术

·p. 9·[1]

1.1 引 言

本章将概述材料科学所用到的电子衍射和电子显微成像技术的理论基础，所用到的数学知识被限制在最小范围，以便于读者理解。

无论电子光学和设备的讨论都认为超出本章的范围，特别是因为这些论题是随着所考虑的特殊仪器而各有不同。关于设备方面的论述建议参看本卷的其它章（第2、3章）和有关专著（Hirsch 等，1965；Spence，1981；Thomas，1962）。另外，有关透射电子显微术中化学成分分析的内容请参看本卷第2章。

因为电子成像是衍射现象，所以衍射理论是解释像的基础。我们将详细介绍完整的和有缺陷的晶体的运动学与动力学衍射理论。

有关的电子光学知识对在高分辨条件下很好理解像形成是必需的，在本章也作简要介绍。

本章还将讨论在电子显微镜研究中经常遇到的许多特殊衍射现象。

我们将在最后一节通过介绍若干研究实例，用以说明电子显微术中各种普遍的或特殊的衍射现象在具体材料中的表现。

1.2 衍射几何

1.2.1 布拉格（Bragg）定律与埃瓦尔德（Ewald）构型

衍射条件的最简单形式可表达成布拉格定律（Bragg，1929）

$$2d_H\sin\theta_n = n\lambda \tag{1-1}$$

式中所描述的是米勒指数为 $\boldsymbol{H}(h_1,h_2,h_3)$ 的点阵平面的衍射，d_H是面间距，θ_n为 n 级布拉格角，λ 是所用辐射的波长。在100kV 的单色电子波的情况，λ 约为0.04 Å，因此布拉格角是很小的，仅为1°量级。布拉格定律说明由接续的点阵平面"反射"的束或波之间的程差是波长的整数倍。在图1-1中程差 Δ 用粗实线表示，在方程(1-1)中即为对应右边的那部分。这里讨论的前提是 $\lambda\leqslant 2d_{H,max}$（$d_{H,max}$是晶体中最大的面间距），否则衍射角就失去意义。

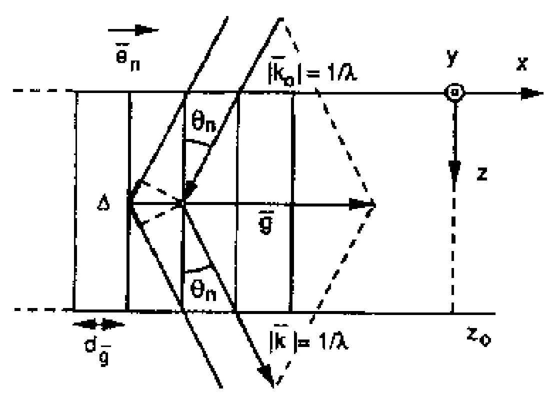


图 1-1 推导布拉格定律的示意图。程差 Δ 用粗实线表示

布拉格定律也可表达成矢量形式

$$\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0 = \boldsymbol{g} \tag{1-2}$$

·p. 10·

式中，矢量$\boldsymbol{g}$ 是沿点阵平面 H 的单位法线 $\boldsymbol{e}_n$方向，且长度为$1/d_H$；$\boldsymbol{g}=\boldsymbol{e}_n/d_H$，$\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}_0$分别代表衍射波与入射波的波矢，其量值为$|\boldsymbol{k}|=|\boldsymbol{k}_0|=1/\lambda$。

1) 为原著页码，仅供参考。——译者注

方程(1-1)和(1-2)的等效性可说明如下：将方程(1-2)平方，得 $k^2+k_0^2-2\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{k}_0=g^2$，由于 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{k}_0=\cos2\theta_n/\lambda^2$ 和 $g=n/d_H$，可得 $(4/\lambda^2)\sin^2\theta_n=(n/d_H)^2$，这就和方程(1-1)等效了。方程(1-2)的关系导致埃瓦尔德构图(Ewald，1917)，见图1-2。图中 C 是半径为 $k_0=1/\lambda$ 的球心，球与倒易点阵原点 O 及倒易点阵节点 G 相截。这显然导致 $\boldsymbol{k}_0+\boldsymbol{g}=\boldsymbol{k}_g$。衍射波矢通过联结中心 C 和节点 G 即可得到。

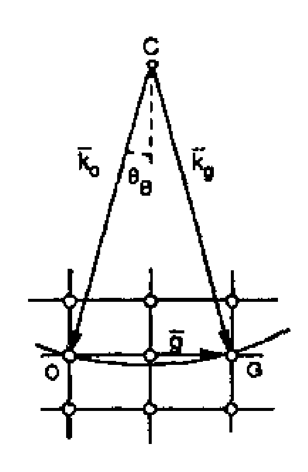


图 1-2 在严格布拉格取向的埃瓦尔德构型。C 是埃瓦尔德反射球球心；O 是倒易点阵原点；G 是倒易点阵阵点

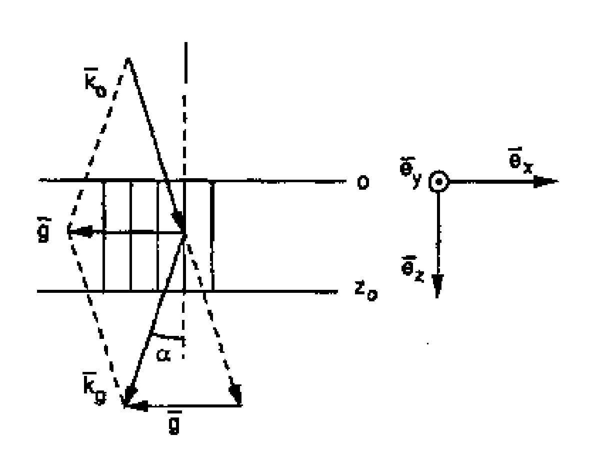


图 1-3 劳厄情况下的衍射几何，说明所用符号的含义

现在考虑所讨论参数的量值：对100kV 电子：$\lambda=3.7\times10^{-3}$nm，$k_0=25\text{nm}^{-1}$，这时倒易点阵网格尺寸约为 $g\simeq0.1\text{nm}^{-1}$。显然布拉格角很小，因为 $\theta_n\sim\sin\theta_n\sim g/(2k_0)$，即1－2°的。由于 $|\boldsymbol{k}_0|=|\boldsymbol{k}_0+\boldsymbol{g}|\gg|\boldsymbol{g}|$，$\boldsymbol{g}$ 必然近似地垂直于 $\boldsymbol{k}_0$。又因为埃瓦尔德球的半径 $|\boldsymbol{k}_0|$ 比 $|\boldsymbol{g}|$ 大得多，所以衍射图相当于倒易空间的截平面，这使得衍射图的指标化十分简单和确定。因此，常用单晶体的电子衍射图而不是 X 射线粉末衍射图来测定单胞，而后者则用来精确测定点阵常数。

在透射电子显微术中，人们总是采用所谓劳厄(Laue)几何，即透射束和散射束都是穿过薄膜的(图1-3)。在以后的讨论中都采用图1-3的参考系统。布拉格角的范围小引起衍射强度对点阵小局部的取向差异高度敏感。这就是为什么诸如位错等缺陷可以由透射电子显微术揭示出来的缘故。为了理解在缺陷处像的形成，有必要在相当深度上介绍电子衍射理论，这就是下一节的内容。

·p.11·

1.2.2 原子散射因子——相互作用强度

晶体散射电子是合作现象，电子从许多单个原子散射出来，并相互干涉。另一方面，X 射线实际只与电子云相互作用，而中子则仅与核相互作用，所以电子与晶体的相互作用强度是最大的。电子的散射理论必然要考虑到这种相互作用的强度。

电子的原子散射因子含有两方面的贡献(Mott 和 Masey，1949)

$$f_e(\theta)=\frac{me^2\lambda}{2h^2}\frac{Z-f_X(\theta)}{\sin^2\theta} \qquad (1\text{-}3)$$

第一项是与原子序为 Z 的核的相互作用，第二项是与电子云的相互作用，比例于 X 射线的散射因子 $f_X(\theta)$。其它符号的含义是：m 是电子质量，e 是电子电荷，λ 是电子波长，h 是

普朗克常量。$f_e(\theta)$比 $f_X(\theta)$大10^4量级，但随 θ 的增加它的衰减却比 $f_X(\theta)$快得多。球面波被一孤立的原子散射的振幅可写作

$$a(r) = \frac{1}{r} f_e(\theta)\exp(2\pi ikr) \tag{1-4}$$

多次散射事件在电子衍射中是不可忽略的，而对于 X 射线及中子衍射则多半可以不考虑。因此适用的理论是衍射的动力学理论，即多次散射是必须考虑的。不过我们还将看到对于某些应用场合，运动学理论可作为动力学理论的一级近似。因为运动学理论在一系列场合可以得到解析解，而动力学散射的绝大多数问题则需数值解，所以首先应尽可能作出运动学的解释。在很多情况下，运动学理论的几何特征与实验相符，但从强度看来却有显著的偏差。

1.3 运动学衍射理论

1.3.1 引言

试样可用由核和周围电子构成的点阵势场模型化。因为原子的排列在三维是周期性的，点阵势场也有这一性质，可以写出

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum V_g\exp(2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{1-5}$$

作为傅里叶(Fourier)展开，式中$\boldsymbol{g}$ 代表倒易点阵矢。势场的常数部分 V_0，相应于把 $g=0$的部分单独写出来。注意到 $V_0\simeq10-20$V，它比之成像电子的加速电压 $E(E\sim100-400$kV$)$是很小的。叠加于这个常数分量 V_0之上的晶体势场的周期变化部分，由其余的傅里叶分量 V_g描述。

•p. 12•

实际试样必须足够薄(高分辨观察要求50－100Å，衍射衬度实验要求1000－3000Å)以使100－400kV 的电子可以穿透。在这样薄的膜中，布拉格条件有某些程度的松弛，因为在薄膜厚度方向单胞数目有限的情况下，相干涉电子束的数量就不能认为是无限的。这一松弛可在倒易空间中通过假设数学上的几何点变成垂直于薄膜表面的棒(常称倒易杆)来表示。

一旦埃瓦尔德球面与倒易杆相截，“反射”随即发生。布拉格严格干涉条件的偏离可以由矢量 s_g来表示，它连结倒易点阵矢$\boldsymbol{g}$ 的端点 G 到埃瓦尔德球面的截点，这一截点是从 G 沿膜面法线方向与反射球面相截而得，此方向亦是晶体点阵中电子的传播方向(在后面也叫通道方向)(图1-4)。在这种符号惯例中，G 在埃瓦尔德球内 $s_g>0$，G 在埃瓦尔德球外则 $s_g<0$；布拉格条件对应于 $s_g=0$。

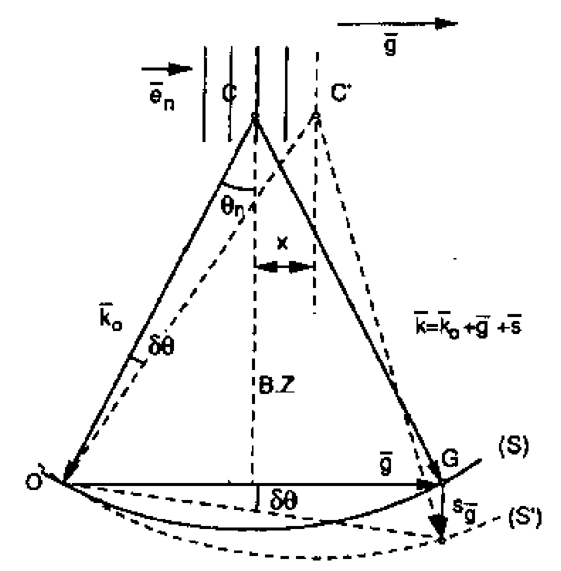


图1-4 薄膜电子衍射的倒易点阵构型，这时布拉格条件不严格满足。给出各符号的定义和参考坐标系，也表示了两个偏离参量 x 与 s_g 之间的关系

在对称入射的情况下，即沿着某晶带轴，所有晶带轴内的反射的偏离参量可写出为$s_g \approx g^2/(2k_0)$。一般来说有下述关系：

$$|\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g} + s_g \boldsymbol{e}_z|^2 = k_0^2$$

亦即

$$|\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}|^2 + 2s_g|\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}|\cos\alpha + s_g^2 = k_0^2$$

s_g^2 对其它量来说小很多，可以略去，可解出

$$s_g = \frac{k_0^2 - |\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}|^2}{2|\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}|\cos\alpha} \tag{1-6}$$

以后我们需要用到这个关系。

1.3.2 菊池(Kikuchi)线

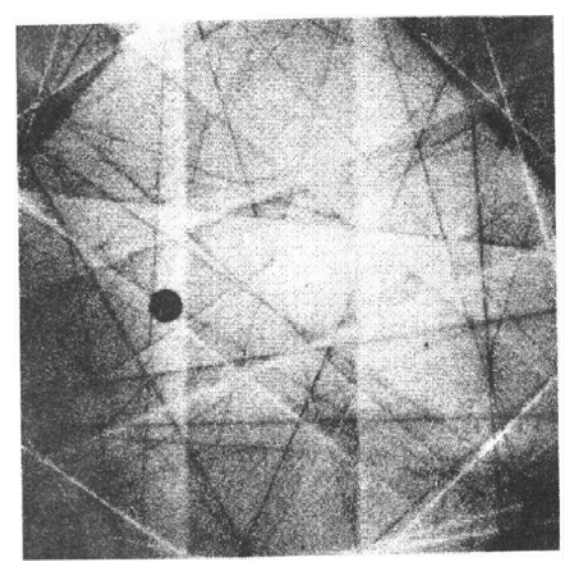


图 1-5 硅薄膜中的菊池图

在比较厚和相对完整的试样中，再也看不到斑点衍射图，代之以另一种衍射图案，它在1928年为菊池所发现，并据以命名为菊池线(1928)。菊池图包括几套成对的明、暗直线如图1-5所示。在中等厚度的膜中菊池图会重叠在斑点图上。菊池图的几何构图起源于电子的非弹性散射，因为电子不仅受到布拉格散射，在厚膜中相当一部分电子损失了一小部分能量(所谓小部分是指对入射电子的能量而言)，它们受到晶体的非弹性和非相干性的散射。这时电子波长变化不大。在晶体中这些混乱散射的电子从各个方向向点阵平面入射，但它们的强度分布不是平均的，择优于前进方向。从中也产生一些非弹性散射的布拉格散射。

·p. 13·

让我们考虑对称入射的情况，即一套面间距为 d_H的点阵平面 $\boldsymbol{H}$ 如图1-6所配置。入射电子因其不满足布拉格条件，所以它们的布拉格衍射是弱的。但无规散射的电子中有部分却会满足所考虑的这套点阵平面的布拉格衍射条件。这些布拉格衍射束的几何轨迹是一个张角为$(\pi/2)-\theta_H$，锥轴沿 $\boldsymbol{H}$(θ_H=布拉格角)的双圆锥。这些圆锥是比较“平”的，它们与照相底片的交截看起来像两条平行线，虽然精确说来它们是一个双曲圆锥截面的两个分支。这对线的张角为$2\theta_H$；在底片观察到的线对间距为 $\Delta = 2L\theta_H$，这里 L 是相机长度，即试样到底片的距离。菊池线对的这一张角与晶体取向无关。

应注意到这个圆锥几何(即锥轴与张角)完全取决于晶体点阵而与入射电子束的方向无关。这意味着在小范围内倾转试样相当于同样在倾转双圆锥而保留着斑点衍射图不变。所谓小范围倾转是指保留着同样的反射激发，同样的倒易杆一直与埃瓦尔德球相截。这样斑点图与菊池线的相对位置变化对取向非常敏感，它们会给出很有用的信息，如我们将要看到的用其它方法很难得到这样的信息。

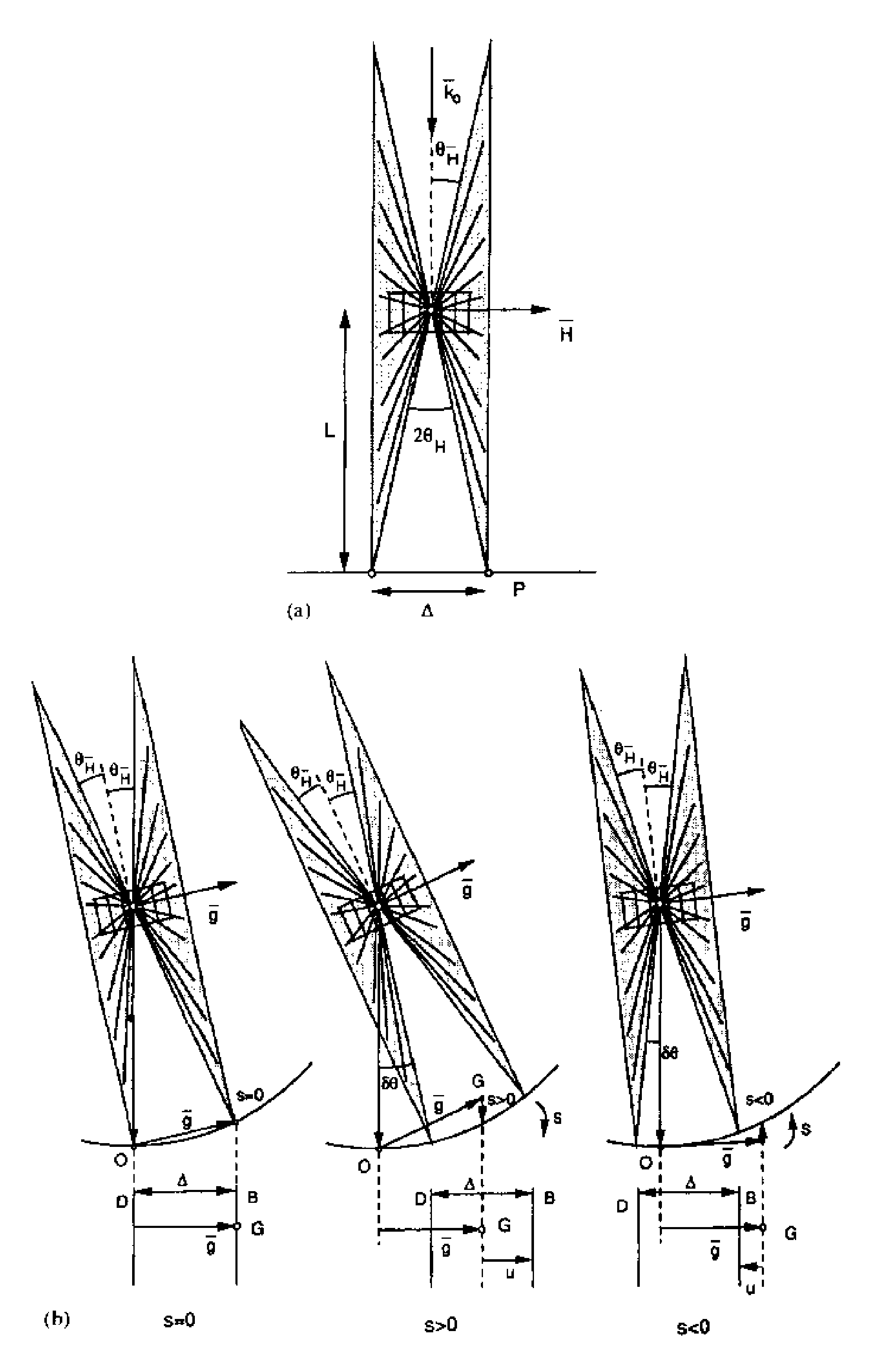


图 1-6 (a) 对称取向的菊池线形成;(b) 布拉格衍射斑与伴随的菊池线在 $s=0$、$s>0$和 $s<0$不同位置的关系

现在考虑倾转试样使点阵平面$\boldsymbol{g}$满足布拉格条件的情况,这时入射束不再是对称入射[图1-6(b)]。弹性散射又满足布拉格条件的衍射束产生衍射斑G,现在成为产生菊池圆

锥的发射源之一，所以一条菊池线通过布拉格斑。在正片中是亮线(B)，对应于背底上的过剩电子。另一条线(D)，由于缺少电子而显得发暗，它通过原点。这一特征可说明如下：如前所述，在原点附近非弹性散射的电子向前散射比较强，产生较亮的背底。这部分电子中满足布拉格条件的被弹性地散射出这个背底而归入通过布拉格斑点的圆锥面上。通过原点的平行线，正是非弹性地散射电子中满足布拉格条件的那部分电子的轨迹，它比之背底来说是缺少电子，线是发暗的。另一方面，从暗线转移过来的电子，在另一个包括布拉格弹性散射束在内的圆锥上，相对于较弱的背底，显得电子过剩，所以是亮线。因为在这个圆锥上，对于原入射电子束方向而言，散射角相对是大的，所以背底也相对地弱。过剩电子产生一条通过布拉格斑点的亮线。亮-暗线对张角显然与对称取向是一样的，不过在底片上测量线对间距会随倾转角稍有变化。对称取向示意于图1-6(a)。这时菊池线常构成“菊池带”的边界线，带内亮度比带外略低(图1-7)(Thomas，1978)。

•p. 14•

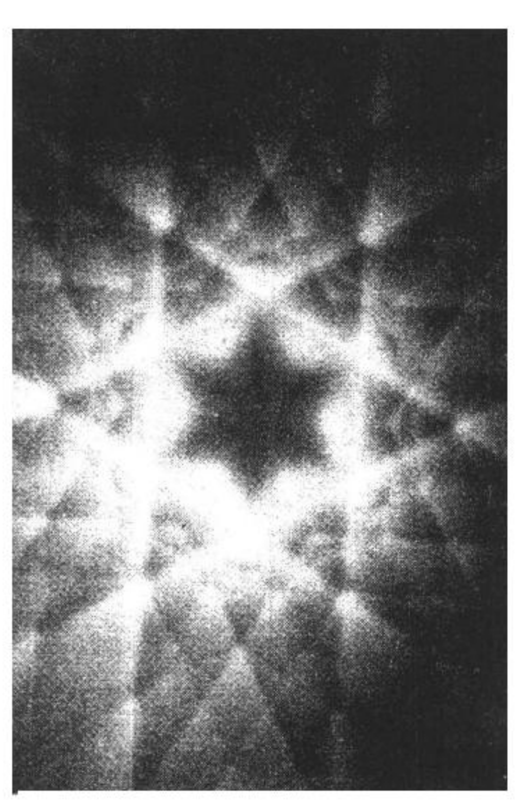


图 1-7 硅的菊池带

在这种特殊的取向，菊池线可看成是属于不同反射的 Brillouin 区边界的像。

1.3.3 测定偏离参数 s 的符号与量值

从对反射来说膜处于严格布拉格取向，菊池亮线通过斑点 G[图1-6(b)]，同时暗线通过倒易点阵原点。围绕一个在膜面且垂直于$\boldsymbol{g}$矢的轴在顺时针方向倾转试样一个小角度 $\delta\theta$，即 $s<0$，则亮的菊池线移向原点 $u=L\delta\theta$[图1-6(b)]。倒易矢$\boldsymbol{g}$ 也转动同样的 $\delta\theta$ 角，s 是负值的，量值为 $s=g\delta\theta$。u 和 s 的关系是

$$u=\frac{L}{g}s$$

同时

$$\Delta u=\frac{L}{g}\Delta s \tag{1-7}$$

这个关系可用于从衍射斑及伴随的菊池线相对位置来测定 s 的符号与量值[图1-6(b)]。这关系也用来测定晶体两部分的取向差。实际应用参看 Thomas 的文献(1978)。这方法也用于测定位错伯格斯矢量的符号，位错圈的空位或间隙性质，跨畴界的取向差等。s 量值的测定对于弱束成像也很重要(1.6.3.8节)。

有时也用到偏离参数 x，如图1-4所示，C′是非严格布拉格衍射时的反射球球心，BZ 是$\boldsymbol{g}$ 对应的布里渊(Brillouin)区边界，x 是从 C′到 BZ 的距离，$\boldsymbol{g}$ 在$\boldsymbol{g}+\boldsymbol{s}$ 之间的小角度为 $\delta\theta$，显然$s_g=g\delta\theta$；C 与 C′之间的张角也是同样的 $\delta\theta$ 角度。由于反射球半径是 $K\sim k_0$，可以得到 $\delta\theta\approx x/K\approx x/k_0$，所以 $s=(g/k_0)x$ 便是两个偏离参数 s 与 x 的关系式。



1.3.4 电子的折射

电子波进入真空-晶体薄膜界面前后的波矢长度是不同的，所以发生折射

$$K_0 \equiv K_{\text{vacuum}} = \frac{(2me\ E)^{1/2}}{h} \tag{1-8}$$

$$K \equiv K_{\text{crystal}} = \frac{[2me\ (E+V_0)]^{1/2}}{h} \tag{1-9}$$

·p. 16·

它们的切向分量在界面必须相等，图1-8表示了两波矢的关系，可得

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{K_{t,\text{vac}}/K}{K_{t,\text{cryst}}/K_{\text{cryst}}} = \frac{K_{\text{cryst}}}{K_{\text{vac}}} = \left(\frac{E+V_0}{E}\right)^{1/2} \tag{1-10}$$

折射指数是

$$n = \left(1 + \frac{V_0}{E}\right)^{1/2} \tag{1-11}$$

由于 $V_0 \ll E$，所以 n 稍大于1，折射角很小，特别对于大多数透射电子显微术观察近垂直入射的情况。对于掠射，折射无疑会产生可观的效应。例如多面体形状的小颗粒会出现由晶体的楔形边对电子束的折射作用而产生卫星衍射斑点。

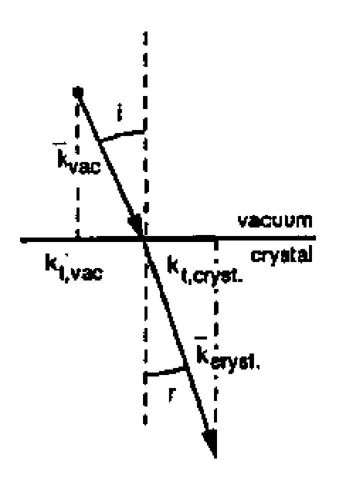


图 1-8 电子束在膜入射表面的折射，两波矢的切向分量相等

1.3.5 运动学理论基本方程

描述成像电子与周期性晶体势场的基本方程是薛定谔(Schrödinger)方程(Gevers，1978)：

$$\text{H}\psi = \varepsilon\psi$$

式中，$\text{H} = (-h^2/8\pi^2 m)\Delta - eV(\boldsymbol{r})$ 和 $\varepsilon = eE$，E 是加速电压。

假设 $e>0$，$-e$ 是电子电荷，$E>0$($\sim$100－400kV)。

电子显微术中的电子的能量超过几百千伏，其速度超过光速一半，所以相对论性处理是不可忽略的。严格地说应运用狄拉克方程而不是薛定谔方程。幸好由于 $V(\boldsymbol{r}) \ll E$，V^2 和 EV 两个量与冲量的相对论性表达式中的 E^2 相比较可以忽略，这样对非相对论性的薛定谔方程的修正仅限于使用相对论性的质量修正和把加速电压 E 换成 $E[1+eE/(2m_0c^2)]$。后者的修正也导致对电子的 de Broglie 波长的修正

$$\lambda = h\left[2m_0 eE\left(1 + \frac{eE}{2m_0c^2}\right)\right]^{-1/2}$$

在薛定谔方程中引入 $E' = E + V_0$ 和令 $eE' = h^2 k_0^2/(2m)$，其中 $\boldsymbol{k}_0 = 1/\lambda$，$\boldsymbol{k}_0$ 是电子进入晶体后已经折射修正的波矢，$|\boldsymbol{k}_0| = |\boldsymbol{K}_{晶体}|$。

令 $V' = V - V_0$，改写薛定谔方程为

$$\Delta\psi + 4\pi^2 k_0^2 \psi = -(8\pi^2 me/h^2)V'(\boldsymbol{r})\psi$$

为简化进一步令：

$$U(\boldsymbol{r}) = (2me/h^2)V'(\boldsymbol{r});\ U_0 = 0$$

·p. 17·

于是

$$U(\boldsymbol{r}) = \sum U_g \exp(2\pi i \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{r})$$

和

$$\Delta\psi + 4\pi^2 k_0^2 \psi = -4\pi^2 U(\boldsymbol{r})\psi \tag{1-12}$$

方程的右边可看作是由于点阵对波矢为 $\boldsymbol{k}_0$的电子波的微扰。等效于运动学近似的玻恩近似是使用无微扰的 ψ 表达式，即令上式中右边为零求解。这个解是振幅为1的简单平面波

$$\psi_0 = \exp(2\pi i \boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r}) \tag{1-13}$$

将此式代入到(1-12)式的右边，得到

$$\Delta\psi + 4\pi^2 k_0^2 \psi = -4\pi^2 \sum_{\boldsymbol{g}} U_g \exp[2\pi i(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{r}]$$

这是一组非齐次线性微分方程组，它的解的一般形式是

$$\psi = \psi_0 + \sum_{\boldsymbol{g}} \psi_g$$

由于 ψ_0已经是(1-12)式右边为零的解，ψ_g项必须满足下面的方程：

$$\Delta\psi_g + 4\pi^2 k_0^2 \psi_g = -4\pi^2 U_g \exp[2\pi i(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{r}] \tag{1-14}$$

以及在入射面 $z=0$处 $\psi_g=0$的边界条件。

衍射束的相互无关性是运动学近似的内在特征。我们把 ψ_g的振幅记为 φ_g，写出：

$$\psi_g(\boldsymbol{r}) = \varphi_g(\boldsymbol{r}) \exp[2\pi i(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{r}]$$

并把其代入(1-14)式，利用恒等式将后式进行变换

$$\Delta(uv) = u\Delta v + v\Delta u + 2\nabla u \cdot \nabla v$$

注意到：

$$\Delta\{\varphi_g \exp[2\pi i(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{r}]\} = \Delta\varphi_g\{\exp[2\pi i(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{r}]\}$$
$$+ \varphi_g\{\Delta\exp[2\pi i(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{r}]\} + 2\nabla\varphi_g \cdot \nabla[2\pi i(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{r}]$$

把方程两边的公因子消去后

$$\Delta\varphi_g + 4\pi i(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}) \cdot \nabla\varphi_g + 4\pi^2[\boldsymbol{k}_0^2 + (\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g})^2]\varphi_g = -4\pi^2 U_g \tag{1-15}$$

选择图1-9的参考系，可得

$$(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}) \cdot \nabla\varphi_g = [(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{e}_z] \cdot \frac{\partial\varphi_g}{\partial z} + [(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{e}_x] \frac{\partial\varphi_g}{\partial x}$$

并按图1-3中角 α 的定义，表达式变为

$$(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g})\left(\cos\alpha \cdot \frac{\partial\varphi_g}{\partial z} + \sin\alpha \cdot \frac{\partial\varphi_g}{\partial x}\right)$$

·p. 18·

图1-9 用于推导运动学衍射基本方程的参考系

在(1-15)式中，由于 $\Delta\varphi_g$比第二项小，可以忽略。用 $4\pi i(\boldsymbol{k}_0+\boldsymbol{g})\cos\alpha$ 遍除全式，得

$$\frac{\partial\varphi_g}{\partial z} + \tan\alpha \cdot \frac{\partial\varphi_g}{\partial x} - 2\pi i s_g \varphi_g = \frac{\pi U_g}{|\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}|\cos\alpha}$$

方程的右边的量纲是长度的倒数，并与起反射的$\boldsymbol{g}$ 有关，令

$$当\ \alpha=\theta_B,\cos\theta_B \overset{?}{=} 1\ 时\ \frac{1}{t_g} \equiv \frac{U_g}{|\boldsymbol{k}_0+\boldsymbol{g}|\cos\alpha} \tag{1-16}$$

方程最后变成

$$\frac{\partial\varphi_g}{\partial z}+\tan\alpha\cdot\frac{\partial\varphi_g}{\partial x}-2\pi i s_g\varphi_g=\frac{\pi i}{t_g} \tag{1-17}$$

利用近似$|\boldsymbol{k}_0+\boldsymbol{g}|\simeq k_0$(因为$k_0\gg \boldsymbol{g}$)及$U_g$的定义以及$\boldsymbol{g}$近似垂直于$\boldsymbol{k}_0$的几个条件，可将消光距离$t_g$改写为

$$t_g=\frac{h^2k_0\cos\alpha}{2me|V_g|} \tag{1-18}$$

引入加速电压E(略去V_0)

$$t_g=\frac{\lambda E\cos\alpha}{|V_g|},当\ \cos\alpha\simeq 1\ 时 \tag{1-19}$$

t_g事实上是反射"强度"的一种测量。消光距离短相应于强反射(即大的$|V_g|$)，而弱反射的消光距离长。金属元素的低级反射的消光距离在100—1000Å的范围。

通过关系式$t_g=(\pi V_c m_0 v\cos\alpha)/(hF_g)$，可以从结构因子$F_g$计算消光距离，式中$V_c$是单胞体积，$v$是电子速度，$F_g$是在$\cos\alpha\simeq1$且质量为静止质量情况下的结构因子(Hirsch 等，1965)。

积分(1-17)式可求得运动学散射束振幅。注意到V_g一般是复数，可写为$V_g=|V_g|\cdot\exp(i\theta_g)$。方程变成：

$$\frac{\partial\varphi_g}{\partial z}+\tan\alpha\cdot\frac{\partial\varphi_g}{\partial x}-2\pi i s_g\varphi_g=\frac{\pi i}{t_g}\exp(i\theta_g) \tag{1-20}$$

对于完整的薄膜，φ_g与x,y无关，仅与z有关，这样偏微分可写为常微分方程：

$$\frac{d\varphi_g}{dz}-2\pi i s_g\varphi_g=\frac{\pi i}{t_g}\exp(i\theta_g) \tag{1-21}$$

称S_g为振幅φ_g的模，

$$\varphi_g=S_g\exp(2\pi i s_g z)$$

这里，在$z=0$处，$S_g=0$。(1-21)式改写为：

$$\frac{dS_g}{dz}=\frac{\pi i}{t_g}\exp(i\theta_g)\exp(-2\pi i s_g z)$$

对上式在整个膜深度积分得到：

$$S_g=\frac{\pi i}{t_g}\exp(i\theta_g)\int_0^{z_0}\exp(-2\pi i s_g z)dz \tag{1-22}$$

式中z_0是膜的厚度。在分部完成这个积分后，可得到振幅为：

$$\varphi_g=\frac{i\sin(\pi s_g z_0)}{s_g t_g}\exp(i\theta_g)\exp(\pi i s_g z_0)$$

且强度为(图1-10)：

$$I_g=\varphi_g\varphi_g^*=\frac{\sin^2(\pi s_g z_0)}{(s_g t_g)^2}=\frac{I_0\sin^2(\pi s_g z_0)}{(\pi s_g z_0)^2} \tag{1-23}$$

其中，$I_0=\pi^2z_0^2/t_g^2$。

·p. 19·

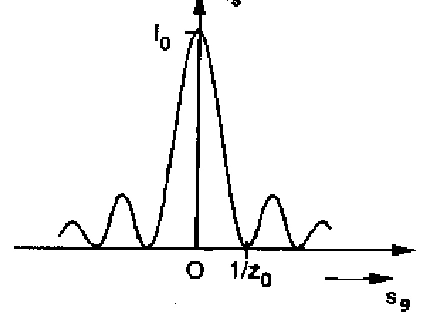


图1-10 运动学理论的摆动曲线

方程(1-23)描述在1.3.1节所引入的倒易杆的长度

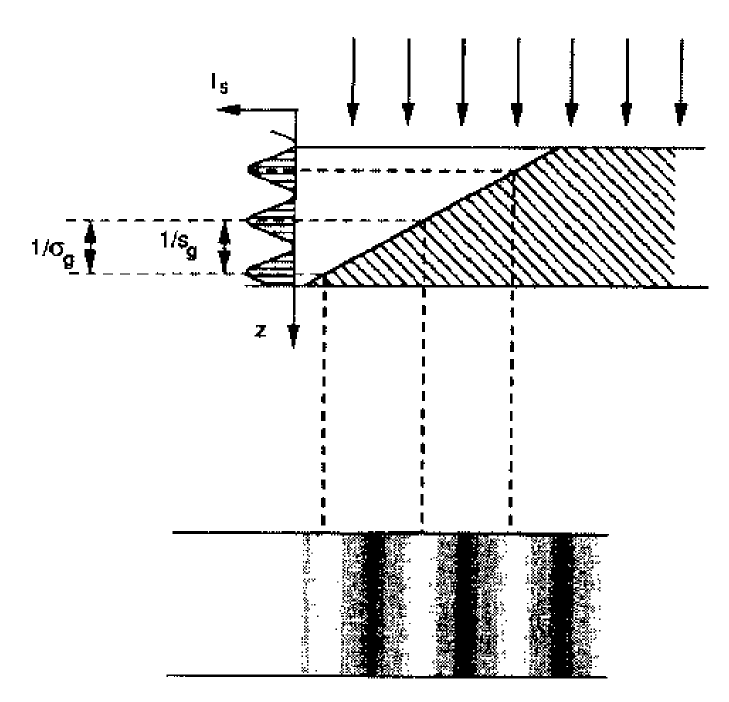


图1-11　楔形条纹(等厚消光轮廓)形成示意图

剖面。

对于恒定的 s_g,深度周期为 $\Delta z_0=1/s_g$,方程(1-23)因此描述散射强度作为厚度 z_0 的函数,其最大值在厚度为 $z_0=(n+1/2)/s_g$,最小值在厚度 $z_0=n/s_g$ 处。因此楔形试样将呈现出厚度条纹或"摆动"条纹,两个接续的条纹对应于楔形的厚度差 $1/s_g$(图1-11)。

这个理论显然忽略了吸收和电子能量守恒,因为在前面的讨论中,不管散射中心的位置,都假设了每个散射中心的入射电子的振幅总是一。这将在后面的动力学理论中加以修正。

值得指出的是,厚度条纹是由于在晶体厚度方向传播的两个波起拍的效应的结果。为了说明这一点,我们重写 ψ_g 的表达式为

$$\psi_g = \varphi_g \exp[2\pi i(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{r}]$$

因为

$$\varphi_g = \exp(i\theta_g)\exp(\pi i s_g z) \cdot \frac{\exp(\pi i s_g z) - \exp(-\pi i s_g z)}{2 s_g t_g}$$

两个干涉波的波矢略有差别

$$\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g} + s_g \boldsymbol{e}_z \text{ 和 } \boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}$$

且 ψ_g 可写为

$$\psi_g = \exp(i\theta_g)\frac{\exp[2\pi i(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g} + s_g \boldsymbol{e}_z) \cdot \boldsymbol{r}] - \exp[2\pi i(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{r}]}{2 s_g t_g}$$

•p. 20•

1.3.6　运动学摆动曲线

方程(1-23)的函数也描述了 I_g 与 s_g 的依赖关系,即图1-10的摆动曲线。摆动曲线在 s_g 为0有主极大,其量值为 $I_{g,max}=(\pi z_0/t_g)^2$。在 $s_g=n/z_0$(n 为整数)处为零。

曲线显然是关于 s_g 对称的。在动力学理论中散射束仍保持此特性,但透射束则否。

运动学理论并未说明透射束的性状。一般认为电子束能量守恒,所以透射束 I_T 也依厚度 z_0 和 s_g 而变化,变化周期与散射束相同,但变化的幅度则与散射束的互补,即 $I_T=1-I_g$。

在什么条件下运动学理论会给出有用的结果呢?忽略入射电子束的衰减仅在薄晶体时有效,因为此时 $I_g \ll 1$。也就是说晶体必须薄于一个消光轮廓的尺度。为满足 $I_g \ll 1$ 条件的另一途径是假设 s 很大,也就是说晶体的取向远离布拉格反射条件。

应注意到 $s=0$ 对应着厚度条纹的周期无限长,因为这个周期 z 是 s_g 的倒数。但实际

上厚度消光轮廓总是可以观察到的，所以运动学理论在 s 很小的情况下是不正确的，甚至定性的意义上也不正确。但运动学处理无疑很有用处，尤其在弱束成像的情况下。

1.3.7 晶柱近似

(1-22)式可直观地理解为由平行于电子束入射方向的晶柱中的散射单元 dz 的作用的总和。因子 $\exp(-2\pi isz)$ 则是考虑到位于入射表面之下 z 处的散射单元 dz 的相位角。因子 $(\pi i/t_g)\exp(i\theta_g)$ 则描述在 dz 单元内衍射物质起反射的强度与相位，而 i 因子则考虑到散射发生时相位的跳跃。晶柱的大小无须特别加以限定。在完整的薄膜中，表面可看成是晶柱的基面；在任何情况下计算结果均与晶柱大小及晶柱所在的 x，y 位置的选择无关。

•p. 21•

到这时候我们应回想起所处理的情况是劳厄衍射，这时布拉格反射角非常小；加上电子衍射的能量高度集中于前进方向，在薄膜的情况下电子穿过总厚度 z 所发生的横向位移为 $\Delta=z_0\theta_n$［图1－12(a)］，这是非常小的量。另外我们也要认识到多重散射的因素，这一点在动力学理论中会详细讨论。多重散射会把电子约束在晶柱内(图1-12b)。因此假设电子沿入射点所在的很窄的晶柱向深度方向传播，是一个很好的近似。

在晶柱出射表面计算的透射束与衍射束的强度，也就代表了该晶柱所在点的束的强度。在晶体下表面的给定束的强度分布图中，晶柱在某种意义上有着像素的含义。对于无缺陷的、绝对平的、厚度均一的薄膜来说，这个强度分布图呈现均匀的强度。

对于无缺陷的楔状晶体，我们将看到上面讨论过的厚度条纹。在暗场像中，其黑纹是发出散射强度最小的晶柱的排列的几何轨迹。

对于厚度均匀但弯成圆筒状的晶体，s 值在空间上是变数，有恒定 s 值的晶柱的轨迹平行于圆筒的轴(图1-13，图

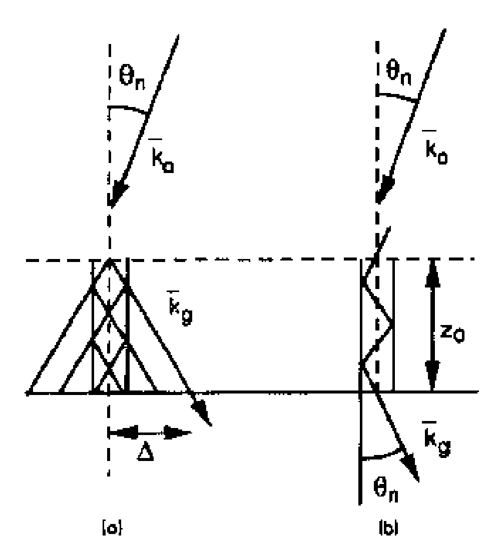


图1-12　晶柱近似示意图(a)在单散射情况下的最大横向位移 Δ；(b)在多重散射情况下的最大横向位移 Δ

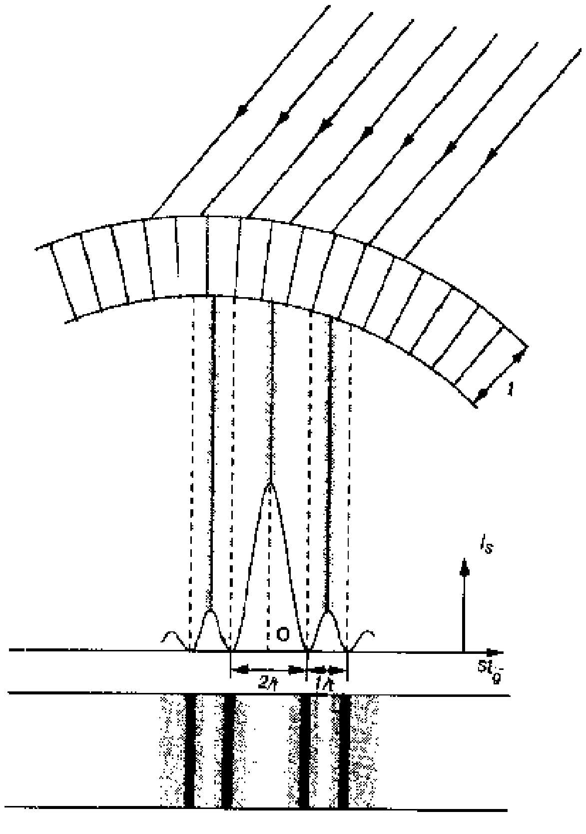


图1-13　圆筒状弯曲膜产生的等倾消光轮廓

1-14)。与能产生强度极大的 s 值对应的晶柱在下表面会呈现亮纹。亮的像素的轨迹是圆筒轴的平行线，常称等倾或弯曲消光轮廓(Heidenreich,1949)。

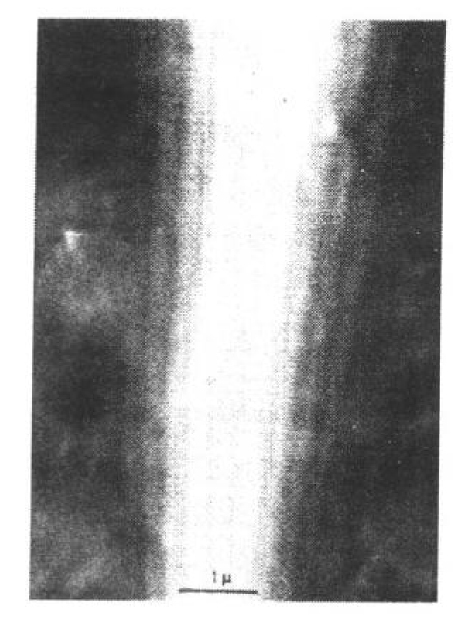


图1-14 等厚度的石墨膜弯曲所显示的等倾消光轮廓(经 Delavignette 同意)

图1-14给出石墨解理膜弯成圆筒状所显示出的弯曲轮廓。该图像直接对应于摆动曲线。

关于晶柱近似的更详细资料请参看 Takagi(1962)的文献。

•p. 22•

1.3.8 变形晶体的描述

既然电子的散射取决于晶体势场，则变形晶体的衍射必须通过在晶体势场中引入变形处理。一个晶体缺陷可以用它的位移函数 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})$ 来表征，这个函数是描述位矢为 $\boldsymbol{r}$ 的每一点所对应的体积元离开未变形晶体原来位置的局部位移的矢量场。

螺位错沿 z 轴的位移场可写为

$$R_x = 0, \ R_y = 0, \ R_z = b\varphi/(2\pi), \ \varphi = \arctan(y/x) \tag{1-24}$$

式中，φ 是与 z 轴的方位角，也就是说所有的位移都平行于螺位错的轴，或伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$。

在入射表面之下 $z=z_1$ 处平行于膜面的层错或反相畴界的位移场是个阶梯函数，例如在图1-15(a)中，在 $z<z_1$ 处 $\boldsymbol{R}=0$，而在 $z\geqslant z_1$ 处 $R_x=R_0, R_y=0, R_z=0$。

$\boldsymbol{R}$ 的指向定义为膜的下部相对于上部的位移。改变层错面相对于伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 的倾斜指向相当于晶体上下两半部互换，也就改变了 $\boldsymbol{R}$ 的符号，即 $\alpha_g=2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}$ 的符号。

在 $z=z_1$ 处平行于膜面的孪晶界在图1-15(b)中可表示为

在 $z<z_1$ 处 $\qquad \boldsymbol{R}=0$

在 $z\geqslant z_1$ 处 $\qquad R_y=R_z=0, \ R_x=kz$

$$k=2\tan(\alpha/2) \tag{1-25}$$

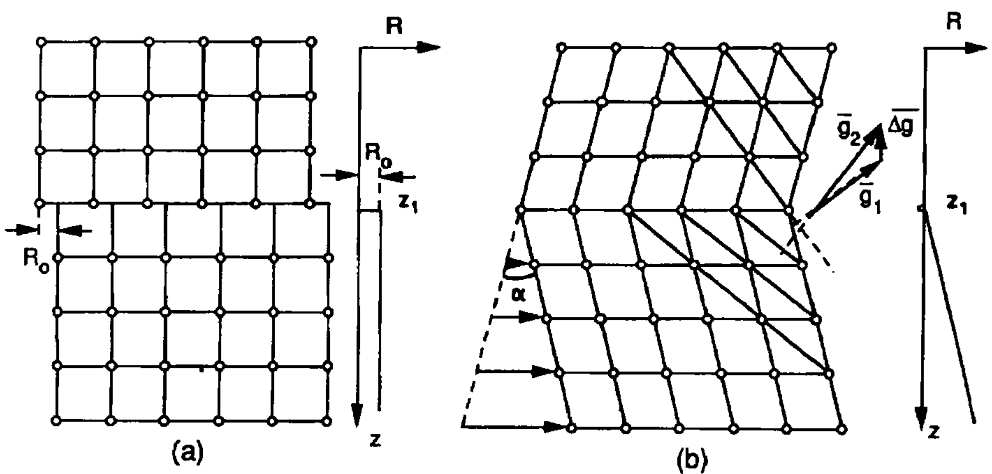


图1-15 (a)在平移界面的位移场；(b)在孪晶或畴界面的位移场

1.3.9 形变晶体的衍射方程

通常假设位移后的体积元带着它未变形时的晶体势，这种假设称可变形离子假设(Hirsch 等，1956)

$$V_{\text{deformed}}(\boldsymbol{r}) = V_{\text{undeformed}}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}) \tag{1-26}$$

或

$$\begin{aligned} V_{\text{def}} &= V_0 + \sum_{\boldsymbol{g}} V_g \exp[2\pi i \boldsymbol{g} \cdot (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R})] \\ &= V_0 + \sum_{\boldsymbol{g}} V_g \exp(-2\pi i \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{R}) \cdot \exp(2\pi i \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{1-27}$$

•p. 23•

现在傅里叶系数成为 $\boldsymbol{r}$ 的函数。严格地说(1-27)式不再是傅里叶系列，因为形变晶体不具有周期性。但对于 $\boldsymbol{R}$ 的值很小时，上述假设仍可使用。缺陷的存在可以考虑为下述替代：$U_g \to U_g \exp(-2\pi i \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{R})$。采用(1-16)式或(1-19)式关于 t_g 的表达式，改写 $1/t_g$ 为 $(1/t_g)\exp(-i\alpha_g)$，且 $\alpha_g = 2\pi \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})$。

方程(1-17)变为

$$\frac{\partial \Phi_g}{\partial z} + \tan\alpha \frac{\partial \Phi_g}{\partial x} - 2\pi i s_g \Phi_g = \frac{\pi i}{t_g} \exp(i\theta_g) \exp(-i\alpha_g) \tag{1-28}$$

注意到 $\alpha_{-g}(\boldsymbol{r}) = -\alpha_g(\boldsymbol{r})$。

引入晶柱近似并设入射束垂直于膜面，可令 $\tan\alpha \simeq 0$。方程(1-28)变成

$$\frac{d\Phi_g}{dz} - 2\pi i s_g \Phi_g = \frac{\pi i}{t_g} \exp(i\theta_g) \exp(-i\alpha_g) \tag{1-29}$$

将 φ_g 改写为

$$\varphi_g = \Phi_g \exp(-i\alpha_g)$$

上式的物理含义更清楚

$$\frac{d\varphi_g}{dz} - 2\pi i \left(s_g + \boldsymbol{g} \cdot \frac{d\boldsymbol{R}}{dz} \right) \varphi_g = \frac{\pi i}{t_g} \exp(i\theta_g) \tag{1-30}$$

这个式子对完整晶体来说与(1-21)式相当，除了偏离参数 s_g 之外。s_g 在完整晶体中是常数，而在形变晶体中则为有效的局部值 $s_{\text{eff}} = s_g + \boldsymbol{g} \cdot (d\boldsymbol{R}/dz)$，这里 s_{eff} 一般来说是 x、y 和 z 的函数，因此沿整个晶柱而变化，所以沿 z 方向的变化也与晶柱的 x，y 坐标选择有关。s_{eff} 的局部值与完整晶体的 s_g 值有很大的不同。在晶体下表面的散射强度是 x，y 的函数，因为 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})$ 也是这些坐标的函数。我们通常所说的像，也就是晶体下表面强度分布，全都是 x，y 的函数。

1.3.10 层错条纹

对(1-22)式沿晶柱积分导致

$$S_g = \frac{\pi i}{t_g} \exp(i\theta_g) \int_0^{z_0} \exp[2\pi i s_g z + i\alpha_g(\boldsymbol{r})] dz \tag{1-31}$$

在位于膜面下方 $z = z_1$ 平行于膜面的平移界面，上述式子变为

$$S_g = \frac{\pi i}{t_g}\exp(i\theta_g)\left[\int_0^{z_1}\exp(2\pi i s_g z)dz + \exp(i\alpha_g)\int_{z_1}^{z_0}\exp(2\pi i s_g z)dz\right]$$

完成积分后乘以复数共轭，得到

$$I_s(s, z_0) = \left(\frac{1}{t_g s_g}\right)^2 \cdot \{1 - \cos(\alpha_g + \pi s_g z_0)\cos(\pi s_g z_0) + \cos(2\pi s_g u)[\cos(\alpha_g + \pi s_g z_0) - \cos(\pi s_g z_0)]\} \quad (1\text{-}32)$$

·p. 24·

上式 $u = z_1 - (1/2)z_0$ 是离膜中心的距离。对于给定 x，y 值的晶柱下表面的强度，它们周期性地依赖于 u，即层错面与晶柱相截的高低，也同样依赖于 α 值及总厚度 z_0。在 z_0 与 α 为常数的情况下，强度是 u 的周期函数，周期为 $1/s_g$。那些与膜面倾斜的平面缺陷，其 u 值线性地变化，缺陷沿入射束方向的投影呈现出强度的周期变化，条纹方向平行于缺陷与膜面的交线。在此近似中，I_s 是关于 u 的偶函数，图案是关于 $u=0$ 平面与层错面交线对称的。为说明图案中更多的细节，请参看动力学理论(Hirsch 等，1960；Amelinckx，1964)。

1.3.11 位错位移场

将坐标配置为 x，y 面是膜面，z 轴垂直于膜面。对于在 $z=0$ 处平行于 y 轴的螺位错，其 α_g 函数是

$$\alpha_g = (\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{b})\arctan\left(\frac{z}{x}\right) \quad (1\text{-}33)$$

在(x, y)处的晶柱的散射振幅为

$$A(x, y) = \frac{\pi i}{t_g}\exp(i\theta_g)\int_{-z_1}^{+z_2}\exp\left[\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{b}\arctan\left(\frac{z}{x}\right)\right]\exp(2\pi i s_g z)dz \quad (1\text{-}34)$$

式中，s_g 取自晶体的完整部分。

对于沿 y 轴且滑移面为膜面的刃位错，其位移函数是(Friedel，1964)

$$\boldsymbol{R} = \frac{b}{2\pi}\left[\Phi + \frac{\sin 2\Phi}{4(1-\nu)}\right]\boldsymbol{e}_x - \frac{b}{2\pi}\left[\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)}\ln r + \frac{\cos 2\Phi}{4(1-\nu)}\right]\boldsymbol{e}_z \quad (1\text{-}35)$$

式中，$\Phi = \arctan(z/x)$；$\boldsymbol{e}_x$ 和 $\boldsymbol{e}_z$ 是沿 x 轴及 z 轴的单位矢。对于在膜面上的衍射矢 $\boldsymbol{g}$，有 $\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{e}_z = 0$，$\alpha_g$ 简化为

$$\alpha_g = (\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{b})\left[\Phi + \frac{\sin(2\Phi)}{4(1-\nu)}\right] \quad (1\text{-}36)$$

显然当 $\alpha_g = 0$，即 $\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{b} = 0$，位错位移场不影响衍射现象，自然位错也不成像。此条件通常称为消光准则。但当位错的滑移面垂直于膜面，或者说多余半原子面平行于膜面，上述简单的消光判据不再成立。因为刃位错的滑移面在位错线处有一隆起，也就是(1-35)式中 $\boldsymbol{e}_z$ 一项所描述的。

1.4 双束动力学理论

1.4.1 基本方程的推导：达尔文(Darwin)途径

动力学理论的基本方程可直接从薛定谔方程导出(Bethe，1928)。但对于实验上很重

要的双光束情况，动力学方程可用早先由达尔文提出的类似方法推导出来(Amelinckx，1964)。它能提供更直观的衍射物理过程。我们首先在非常薄的薄膜情况下应用动力学理论的极端条件，即运动学公式。电子旅经晶柱的波函数为

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \Phi_0(z)\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}) + \Phi_g(z)\exp(2\pi i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$$

·p. 25·

式中，$\boldsymbol{k}_0$和 $\boldsymbol{k}$ 是入射波与衍射波的波矢，其振幅 Φ_0，Φ_g 均与 z 有关。

在入射表面之下 z 处透射电子束与晶柱的 dz 薄片相互作用后的振幅可表为(图1-16)

$$\Phi_0(x + \tan\theta dx, z + dz) = \Phi_0(x,z)\Phi_0(dz) + \Phi_g(x,z)\Phi_{-g}(dz) \qquad (1\text{-}37)$$

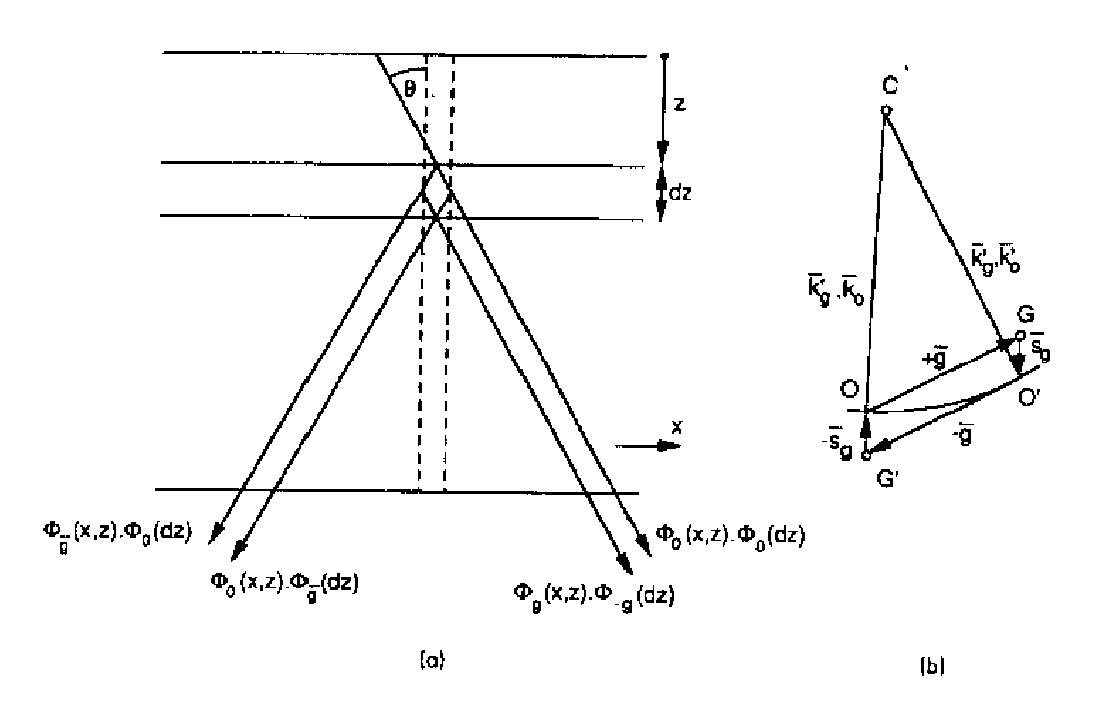


图1-16 (a)推导动力学基本方程的坐标配置图；
(b)衍射矢从$-\boldsymbol{g}$改变到$-\boldsymbol{g}$引起 s_g符号的改变

此关系说明透射束乃是振幅为 $\Phi_0(x,z)\cdot\Phi_0(dz)$的二次透射束与振幅为 $\Phi_g(x,z)\cdot\Phi_{-g}(dz)$的二次衍射束相互干涉的结果。对于 $\Phi_0(dz)$和 $\Phi_g(dz)$的表达式，因为 dz 可取任意薄，使用运动学理论是适当的。从(1-22)式可写出

$$\Phi_0(dz) = 1$$

$$\Phi_g(dz) = \frac{\pi i}{t_g}\exp(-2\pi i s_g z)dz \qquad (1\text{-}38)$$

且有 $\tan\theta\simeq\theta$，方程(1-37)变为

$$\Phi_0(x + \theta dx, z + dz) - \Phi_0(x,z) = \frac{\pi i}{t_g}\exp(2\pi i s_g z)\Phi_g(x,z)dz$$

对式中左边作泰勒展开并只取一级，得

$$\frac{\partial\Phi_0}{\partial z} + \theta\frac{\partial\Phi_0}{\partial x} = \frac{\pi i}{t_g}\exp(2\pi i s_g z)\Phi_g \qquad (1\text{-}39)$$

对散射束可得类似方程

$$\Phi_g(x-\theta dx, z+dz)=\Phi_0(x,z)\Phi_g(dz)+\Phi_g(x,z)\Phi_0(dz) \tag{1-40}$$

·p. 26·

因于$\Phi_{-g}(dz)$相应于衍射矢$-\boldsymbol{g}$在dz薄片中引起的散射。从$\boldsymbol{g}$到$-\boldsymbol{g}$的改变在图1-16中相当于O与G点互换，即G变成倒易点阵原点，且s_g也要变成$-s_g$。最后得到

$$\frac{\partial\Phi_g}{\partial z}-\theta\frac{\partial\Phi_g}{\partial x}=\frac{\pi i}{t_g}[\exp(-2\pi i s_g z)]\Phi_0 \tag{1-41}$$

应用晶柱近似，可以忽略含有θ的项，进而得到Darwin-Howie-Whelan联立微分方程组

$$\frac{d\Phi_0}{dz}=\frac{\pi i}{t_{-g}}[\exp(2\pi i s_g z)]\Phi_g \tag{1-42}$$

$$\frac{d\Phi_g}{dz}=\frac{\pi i}{t_g}[\exp(-2\pi i s_g z)]\Phi_0 \tag{1-43}$$

1.4.2 衍射方程的另一种形式

从方程组(1-42)及(1-43)可以得到好几种不同的形式。通常的做法是在振幅Φ_0和Φ_g中引入相位因子，后者不会改变强度。

例如一种方法是按膜的深度z来写出相位因子

$$\begin{aligned}\Phi_0&=T'\exp(\pi i s_g z)\\ \Phi_g&=S'\exp(-\pi i s_g z)\end{aligned} \tag{1-44}$$

方程组变成

$$\frac{dT'}{dz}+\pi i s_g T'=\frac{\pi i}{t_{-g}}S' \tag{1-45}$$

$$\frac{dS'}{dz}-\pi i s_g S'=\frac{\pi i}{t_g}T' \tag{1-46}$$

或者采用变换

$$\Phi_0=T;\ \Phi_g=S\exp(-2\pi i s_g z)$$

从而得到

$$\frac{dT}{dz}=\frac{\pi i}{t_{-g}}S \tag{1-47}$$

$$\frac{dS}{dz}=2\pi i s_g S+\frac{\pi i}{t_g}T \tag{1-48}$$

依据所处理的问题，可选用方程(1-45)和(1-46)的对称形式，或方程(1-47)和(1-48)的非对称形式。

通过令$\Phi_0=1$或$T=1$即可得到运动学近似。这时方程组退化为如方程(1-21)和(1-22)那样的单个方程。

方程(1-45)和(1-46)类似于描述两个耦合摆或两个耦合的电感-电容-电阻线路的方程。能量周期性地从一个摆转移到另一个，或从一个线路转移到另一个。当$s=0$两个摆具有相同的长度；对于$s\neq0$它们长度不等，并且代表入射束的摆较长一些。类似地，在衍射过程中电子是从入射束周期性地转移到衍射束，反之亦然。所以这组方程常称之为"摆动(Pendellösung)"方程。

1.4.3 形变晶体的动力学方程

在1.3.9节中已经看到形变晶体可通过引入局部有效的偏离参数来描述。s_{eff}是位矢 $\boldsymbol{r}$ 的函数

$$s_{g,e} = s_g + \frac{d}{dz}(\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{R}) = s_g + \frac{d\alpha}{dz} \tag{1-49}$$

式中 $\alpha = \alpha_g/(2\pi) = \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{R}$，并用 s_{eff}取代 s_g。

·p.27·

将 $s_{g,e}$取代 s_g 使得我们很容易将两组方程(1-45)，(1-46)及(1-47)，(1-48)用于形变晶体。

在有小的孪生矢量的畴界的情况，在晶体下部 $\boldsymbol{R} = kz\boldsymbol{e}_r$，$s_2 = s_1 + \Delta s$；这是与晶体上部稍有不同的偏离参数。

位错或畴界等缺陷的存在也可通过衍射倒易矢$\boldsymbol{g}$的方向及长度改变来描述。我们曾经指出过，衍射倒易矢在畴界上发生突然的改变，从$\boldsymbol{g}$变为$\boldsymbol{g}+\Delta\boldsymbol{g}$，这里 $\Delta\boldsymbol{g}$ 为常数，其方向在共格孪晶是垂直于界面。

对于位错，可定义一局域的衍射矢量，它会如位移场 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})$那样引起同样的相位移动，即

$$\boldsymbol{g} \cdot [\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})] = (\boldsymbol{g} + \Delta\boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{r}$$

即

$$-\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}) = \Delta\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{r}$$

对于 α 的表达式也可改写为

$$\alpha_g = 2\pi\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{R} = -2\pi\Delta\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{r} \tag{1-50}$$

式中，$\Delta\boldsymbol{g}$ 一般来说与 $\boldsymbol{r}$ 有关系。

1.4.4 完整晶体动力学方程的解

联立方程组(1-47)，(1-48)可通过分别将 S，T 消元的办法来求解。例如消去 T 得到 S

$$\frac{d^2S}{dz^2} - 2\pi i s_g \frac{dS}{dz} + \frac{\pi^2}{t_g^2}S = 0 \tag{1-51}$$

类似地也可得到 T 的表达式。它们都是二阶常系数线性微分方程，其解的形式为

$$S = C\exp(2\pi i\alpha z) \qquad (C \text{ 为任意常数})$$

式中如若解存在，α 必须满足特征二次方程

$$\alpha^2 - s_g\alpha - (4t_g^2)^{-1} = 0 \tag{1-52}$$

这方程的两个根是

$$\alpha_{1,2} = 1/2(s_g \pm \sigma_g)$$
$$\sigma_g = \frac{[1 + (s_g t_g)^2]^{1/2}}{t_g} \tag{1-53}$$

(1-51)式普遍解是

$$S = C_g^{(1)}\exp[\pi i(s_g + \sigma_g)z] + C_g^{(2)}\exp[\pi i(s_g - \sigma_g)z] \tag{1-54}$$

同样，对于透射束

$$T = C_0^{(1)}\exp[\pi i(s_g + \sigma_g)z] + C_0^{(2)}\exp[\pi i(s_g - \sigma_g)z] \tag{1-55}$$

其中系数 C 可从边界条件来确定，即在 $z=0$处 $T=1, S=0$。这样有

$$C_0^{(1)} + C_0^{(2)} = 1; C_g^{(1)} + C_g^{(2)} = 0$$

$$C_0^{(1)}(s_g + \sigma_g) = (1/t_g)C_g^{(1)} \tag{1-56}$$

$$C_0^{(2)}(s_g - \sigma_g) = (1/t_g)C_g^{(2)}$$

解这套线性方程得

$$C_0^{(1)} = (1/2)[1 - (s_g/\sigma_g)] = \sin^2(\beta/2)$$

$$C_0^{(2)} = (1/2)[1 + (s_g/\sigma_g)] = \cos^2(\beta/2)$$

$$C_g^{(1)} = -C_g^{(2)} = (1/2)\sigma_g t_g = \sin(\beta/2)\cos(\beta/2)$$

•p. 28•

式中 Takagi(1962)参数 β 定义为 $\cot\text{an}\beta = s_g t_g$。将这些系数代入到方程(1-54)和(1-55)中去得到

$$T = \exp(\pi i s_g z) \cdot [\cos(\pi\sigma_g z) - i(s_g/\sigma_g)\sin(\pi\sigma_g z)] \tag{1-57}$$

和

$$S = \frac{i}{\sigma_g t_g}\sin(\pi\sigma_g z)\exp(\pi i s_g z) \tag{1-58}$$

对于(1-45)，(1-46)式，应用边界条件在 $z=0$处 $T'=1$和 $S'=0$，可得

$$\frac{d^2T'}{dz^2} + (\pi\sigma_g)^2T' = 0; \quad \frac{d^2S'}{dz^2} + (\pi\sigma_g)^2S' = 0 \tag{1-59}$$

式中 T'和 S'的表达式除相位因子 $\exp(\pi i s_g z)$外均与 T 与 S 相同。

通过振幅的共轭相乘可得强度

$$I_S = \left(\frac{1}{\sigma_g t_g}\right)^2 \sin^2(\pi\sigma_g z) \tag{1-60}$$

和

$$I_T = 1 - I_S \tag{1-61}$$

到目前为止我们的处理忽略了吸收。深度周期是

$$1/\sigma_g = \frac{t_g}{[1 + (s_g t_g)^2]^{1/2}} \tag{1-62}$$

与运动学理论比较，当 $s_g=0$时不会造成发散。那时

$$I_{S,0} = \sin^2\left(\frac{\pi z}{t_g}\right) \tag{1-63}$$

且有透射束强度

$$I_{T,0} = \cos^2\frac{\pi z}{t_g} \tag{1-64}$$

显然 $I_T + I_S = 1$。

注意到在运动学近似中，即 s_g 很大，$(s_g t_g)^2 \gg 1$，σ_g退化为 s_g。

表达式(1-63)，(1-64)表明，当电子束进入晶体传播时，电子在透射束与衍射束之间连续转移，并不失去电子，如图1-17所示。

如同在运动学情况一样，动力学的摆动效应也会在楔形晶体的边缘形成厚度条纹。深度周期是$1/\sigma_g$，且(1-63)，(1-64)式预言出严格的周期变化。图1-18给出硅晶体楔形边的厚度条纹，那里显示出条纹的衬度随厚度增加而减弱，这是吸收效应。我们以后会讨论它。

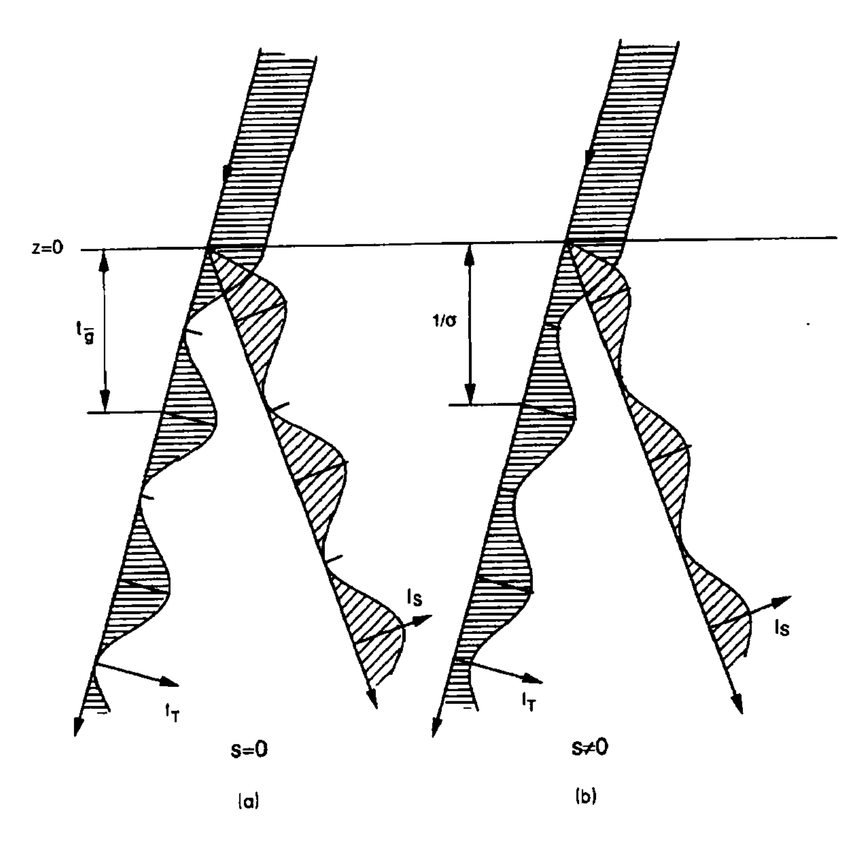


图1-17　动力学理论的摆动效应：(a)$s=0$；(b)$s\neq0$

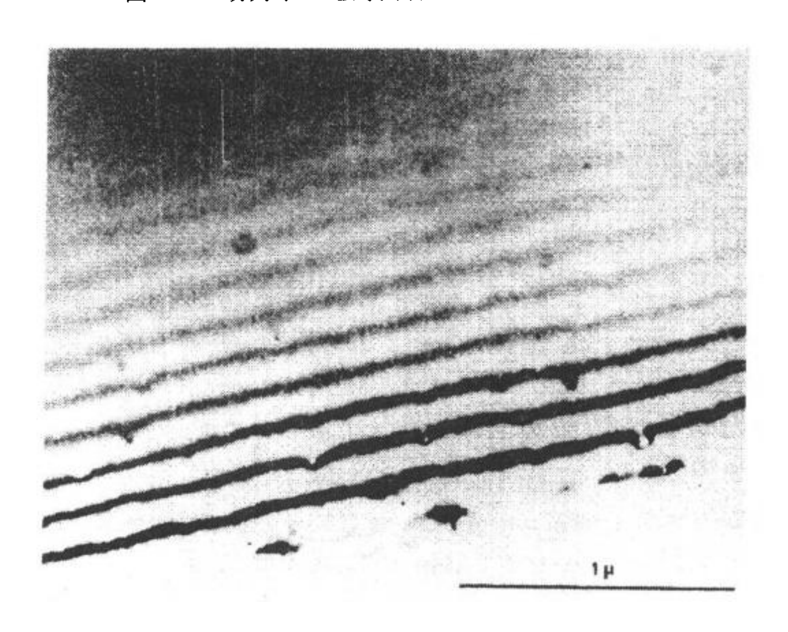


图1-18　硅楔形薄膜的厚度条纹，注意到衬度随厚度增加而衰减（经 Delavignette 同意）

为了用波场的观点作进一步讨论，我们对应于(1-52)式的两个根写出解。首先考虑根 $\alpha_1=(1/2)(s+\sigma)$，这里为简略起见省去了下标 $\boldsymbol{g}$ 。下面的解：

$$T = {}'C_0^{(1)}\exp[\pi i(s+\sigma)z]$$

$$S = {}'C_g^{(1)}\exp[\pi i(s+\sigma)z] \tag{1-65}$$

必须满足(1-47)式,得出

$$\frac{'C_g^{(1)}}{'C_0^{(1)}} = (s+\sigma)t \tag{1-66}$$

因为伴随着根 α_1 的波场必须是守恒的,应有 $|'C_0^{(1)}|^2+|'C_g^{(1)}|^2=1$,并注意到 $\sigma^2t^2=1+s^2t^2$,可得

$$'C_0^{(1)} = \{(1/2)[1+(s/\sigma)]\}^{1/2}$$
$$'C_g^{(1)} = -\{(1/2)[1-(s/\sigma)]\}^{1/2} \tag{1-67}$$

·p. 29·

同样对根 $\alpha_2=(1/2)(s-\sigma)$,也得到

$$'C_0^{(2)} = \{(1/2)[1-(s/\sigma)]\}^{1/2}$$
$$'C_g^{(2)} = \{(1/2)[1+(s/\sigma)]\}^{1/2} \tag{1-68}$$

这样第一个 Bloch 波场可写出

$$B^{(1)}(\boldsymbol{r}) = {'C_0^{(1)}}\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_0^{(1)}\cdot\boldsymbol{r}) + {'C_g^{(1)}}\exp[2\pi i(\boldsymbol{k}_0^{(1)}+\boldsymbol{g})\cdot\boldsymbol{r}] \tag{1-69}$$

·p. 30·

并且 $\boldsymbol{k}_0^{(1)}=\boldsymbol{K}+\alpha_1^{(1)}\boldsymbol{e}$,其中 $\boldsymbol{K}$ 是入射波波矢,已经折射修正;$\boldsymbol{e}$ 是入射面的法线(参看1.4.5节)。

第二个 Bloch 波场的表达式与上式类似,只不过把上标从1改成2。

在 Takagi(1962)之后,将波场系数 $'C_{0,g}^{(1,2)}$ 作如下简化,引入无量纲的偏离参数 $st=\cot\text{an}\beta$,使 $s/\sigma=\cos\beta$,因此

$$'C_0^{(1)} = {'C_g^{(2)}} = \cos(\beta/2)$$
$$'C_0^{(2)} = -{'C_g^{(1)}} = \sin(\beta/2) \tag{1-70}$$

1.4.5 色散面与波场

1.4.5.1 双束情况

动力学理论也可直接从薛定谔方程推导出。这种途径便于推广到多束情况。另外,它还导出不同衍射束在晶体传播的波矢的简单几何构图。称 $\boldsymbol{K}$ 为晶体中入射波波矢,其值由关系式 $2me(E+V_0)=h^2K^2$ 给出,这里 K 是经折射修正的波矢。所谓折射是仅考虑晶体势场中常量部分对电子的作用。势场中周期性部分把入射波矢改变为 $\boldsymbol{k}_0$。进一步假设除波矢为 $\boldsymbol{k}_0$ 的入射波外,仅有一支散射波被激发,波矢为 $\boldsymbol{k}_g=\boldsymbol{k}_0+\boldsymbol{g}$ 。

在晶体周期势场的电子波函数具有 Bloch 波形式;在双光束假设中可写成

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \psi_0\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}) + \psi_g\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_g\cdot\boldsymbol{r}) \tag{1-71}$$

将这个"解"代入到薛定谔方程并考虑到

$$V' = V - V_0 = \frac{h^2}{2me}\sum_g U_g\exp(2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{1-72}$$

导致下式:

$$(K^2-k_0^2)\psi_0\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}) + (K^2-k_g^2)\psi_0\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_g\cdot\boldsymbol{r})$$
$$+[\psi_0\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}) + \psi_g\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_g\cdot\boldsymbol{r})]\sum_{\boldsymbol{g}}U_g\exp(2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}) = 0$$

令 $\boldsymbol{k}_0$ 和 $\boldsymbol{k}_g$ 指数函数前系数分别为零,得到一组方程

$$(K^2 - k_0^2)\psi_0 + U_{-g}\psi_g = 0 \tag{1-73}$$

$$U_g\psi_0 + (K^2 - k_g^2)\psi_g = 0 \tag{1-74}$$

这组线性齐次方程可定出 ψ_g/ψ_0之振幅比 R_g。方程非零解的条件是系数行列式的值为零,即

$$(K^2 - k_0^2)(K^2 - k_g^2) = U_g \cdot U_{-g} = |U_g|^2 \tag{1-75}$$

注意在有对称中心的晶体中 $U_g=U_{-g}$。

这个方程代表着以 $\boldsymbol{g}$ 为旋转轴的展开面。要记住在晶体周期势场中周期项的起伏部分较之常量部分小很多,于是有 $|\boldsymbol{K}|\sim|\boldsymbol{k}_0|\sim|\boldsymbol{k}_g|$,利用关系 $K+k_0\simeq 2K$ 和 $K+k_g\simeq 2K$,(1-75)式可写成:

$$(K - k_0)(K - k_g) = \frac{|U_g|^2}{4K^2} \tag{1-76}$$

·p. 31·

既然 $K^2\gg|U_g|^2$,方程的右边很小,所以表面与 $(K-k_0)(K-k_g)=0$ 相差无几;这是中心在 O 与 G,半径为 K 的两个球面作为两波矢 k_0,k_g 端点所构成几何轨迹的渐近曲面。图1-19代表这个曲面与由 k_0、k_g 决定的平面相交的图。$K-k_0$ 与 $K-k_g$ 之差必须同为正或同为负,这样曲面的两分支必然是在交截渐近圆的钝角两边。

这两片几何轨迹称为*色散面*。只有靠近 $\boldsymbol{g}$ 的 Brillouin 区的色散面部分才是我们感兴趣的。色散面的这一部分的平面截面展示在图1-19。

从色散面指向倒易点阵原点 O 和对应于衍射矢的倒易点 G 的矢量是晶体周期势场相容的波矢,即 Bloch 波波矢。这些周期性的波中只有满足边界条件的才会被激发,这些条件要求波函数及其微分在入射面连续。Bethe(1928)指出这要求波矢的切向分量在界面保持不变,即 $k_{0t}^{(i)}=K_t(i=1,2)$,这里(1)和(2)对应于色散面的两分支。在图形上这表示激发波波矢的两个起始点必须与 $\boldsymbol{K}$ 的起始点同时位于膜面的法线上,而后者的位置可以从入射束的方向唯一地确定。在图1-19中 C 点就是折射波矢 $\boldsymbol{K}$ 的起始点。

有关色散面的知识使我们有可能从任何给定的入射束 $\boldsymbol{K}$,以图形的形式确定 Bloch 波的波矢。对于 $\boldsymbol{g}$ 的色散面几何构图取决于倒易原点 O 和衍射倒易点 G,这两点是色散面渐近球的中心点,球半径为 $|\boldsymbol{K}|$。

首先从 O 点作为波矢 $\boldsymbol{K}$ 的端点,$\boldsymbol{K}$ 的方向即经折射修正后的入射方向,它与渐近球面交于 C 点。此即 $\boldsymbol{K}$ 矢的起点。过 C 点作膜面法线,它截色散面于 D 和 D′点,于是决定出矢量 $\overline{DO}$,$\overline{D'O}$,$\overline{DG}$ 和 $\overline{D'G}$ 的起点。

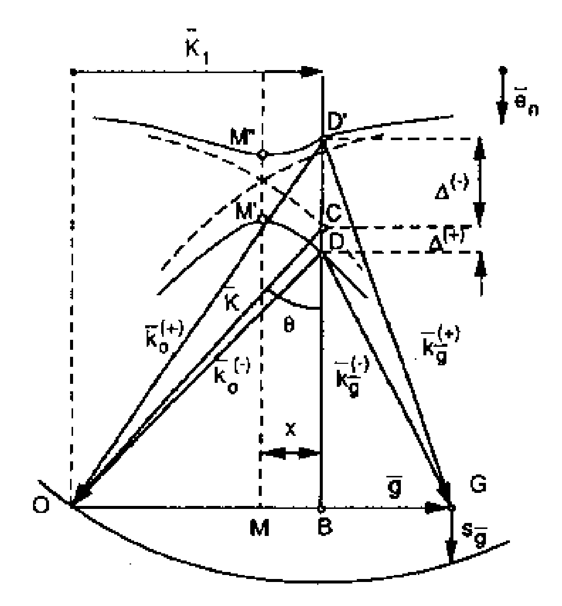


图1-19 动力学衍射理论的双束情况的色散面构图

这样的构图对给定入射束给出了晶体内透射与衍射波矢。晶体的周期性部分表观上引起了双折射。透射束与衍射束都由两支有稍为不同的波矢的波组成,这在1.3.5节运动学情况中也讨论过。正是这些成对波的干涉引起

"拍",导致透射波与衍射波随深度的周期性强度变化。稍后我们会指出这两种途径事实上是等价的。

·p. 32·

从色散面上两点 D,D′发出的四波矢 $\boldsymbol{k}_0^+,\boldsymbol{k}_0^-,\boldsymbol{k}_g^+,\boldsymbol{k}_g^-$ 可确定如下:

从图1-19的几何可知

$$K^2 - k_0^2 = \overline{OC}^2 - \overline{OD}^2 = (\overline{OB}^2 + \overline{BC}^2) - (\overline{OB}^2 + \overline{BD}^2) = \overline{BC}^2 - \overline{BD}^2$$
$$= (\overline{BC} + \overline{BD})(\overline{BC} - \overline{BD}) = (\overline{BC} + \overline{BD})\overline{CD} \simeq 2\,\overline{BC}\cdot\overline{CD}$$

因为$\overline{BD}\simeq\overline{BC}$。

引入矢量$\overline{CD}=\Delta\boldsymbol{e}_n$,它是膜面法线的单位矢,考虑到 $K\cos\theta=\overline{BC}$,可得

$$K^2 - k_0^2 = 2K\Delta\cos\theta \tag{1-77}$$

另一方面,

$$k_g^2 - k_0^2 = (\overline{BG}^2 + \overline{BD}^2) - (\overline{DB}^2 + \overline{BD}^2) = \overline{BG}^2 - \overline{DB}^2$$
$$= [(1/2)g - x]^2 - [(1/2)g + x]^2 = -2gx$$

而且

$$K^2 - k_g^2 = (K^2 - k_0^2) - (k_g^2 - k_0^2) = 2K\Delta\cos\theta + 2gx \tag{1-78}$$

从(1-77)式,(1-78)式并引入消光距离 t_g[(1-18)式],(1-75)式可改写成

$$\Delta^2 + s\Delta - \frac{1}{4t_g^2} = 0 \tag{1-79}$$

此二次方程的根确定了从 C 到两支色散面交截点之间的距离 Δ

$$\Delta^{\pm} = \frac{1}{2}(-s \pm \sigma) \tag{1-80}$$

这里 σ 由(1-53)式定义。色散面分隔的距离为 $\Delta^+ - \Delta^- = \sigma$。在 $s=0$处此分隔$\overline{MM'}$为最小,变成$1/t_g$。这给出了 t_g 在倒易空间的简单几何解释。

(1-80)式的关系给出入射波的两个波矢 $\boldsymbol{k}_0^+,\boldsymbol{k}_0^-$,它们是由晶体的周期势引起的

$$\boldsymbol{k}_0^{\pm} = \boldsymbol{K} - \Delta^{\pm}\boldsymbol{e} \tag{1-81}$$

从(1-73)式,(1-74)式齐次方程组可得振幅比 R_g

$$R_g = \frac{K^2 - k_0^2}{|U_{-g}|} = \frac{|U_g|}{K^2 - k_g^2} \tag{1-82}$$

如果(1-75)式满足的话,上面两个表达式是等价的。从(1-80)式可知

$$R_g^{\pm} = \frac{2K\Delta^{\pm}\cos\theta}{|U_{-g}|} = 2t_g\Delta^{\pm} = t_g(-s \pm \sigma) \tag{1-83}$$

对应于两色散面支的两个波函数可写出为:

$$\psi^{\pm} = \exp(2\pi i\boldsymbol{k}_0^{\pm}\cdot\boldsymbol{r}) + R_g^{\pm}\exp[2\pi i(\boldsymbol{k}_0^{\mp} + \boldsymbol{g})\cdot\boldsymbol{r}] \tag{1-84}$$

并且总波函数是两者的线性结合。

$$\Psi = C^+\psi^+ + C^-\psi^- \tag{1-85}$$

任意常数 C^+,C^-必须从起始条件选择,在 $z\equiv\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{r}=0$处

$$\psi_T = 1 \text{ 和 } \psi_S = 0 \tag{1-86}$$

·p. 33·

这导致下述的线性方程组:

$$C^{+} + C^{-} = 1;\quad C^{+}R_{g}^{+} + C^{-}R_{g}^{-} = 0 \tag{1-87}$$

其解为

$$C^{\pm} = \frac{1}{2}\left(1 \pm \frac{s}{\sigma}\right) \tag{1-88}$$

这样,透射波函数为

$$\psi_{\mathrm{T}} = C^{+}\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_{0}^{+}\cdot\boldsymbol{r}) + C^{-}\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_{0}^{-}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{1-89}$$

用(1-81),(1-83)式和(1-88)式,可得

$$\psi_{\mathrm{T}} = \exp(2\pi i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r})\cdot\exp(\pi isz)\left[\cos(\pi\sigma z) - i\frac{s}{\sigma}\sin(\pi\sigma z)\right] \tag{1-90}$$

类似地,对于衍射束波函数

$$\psi_{\mathrm{S}} = R_{g}^{+}C^{+}\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_{g}^{+}\cdot\boldsymbol{r}) + R_{g}^{-}C^{-}\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_{g}^{-}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{1-91}$$

也经过同样的变换,得到

$$\psi_{\mathrm{S}} = \frac{i}{\sigma t_{g}}\exp[2\pi i(\boldsymbol{K}+\boldsymbol{g})\cdot\boldsymbol{r}]\cdot\exp(\pi isz)\sin(\pi\sigma z) \tag{1-92}$$

从(1-57),(1-58)式可写出总波函数

$$\Psi = [T + S\exp(2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r})]\exp(2\pi i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{1-93}$$

这些表达式显然与在1.4.4节中从 Darwin-Howie-Whelan 方程推导出的结果是同样的。

从(1-65),(1-66)表达式,晶体的总波函数也可表示为"Bloch 波"

$$\Psi = A^{(1)}B^{(1)}(\boldsymbol{r}) + A^{(2)}B^{(2)}(\boldsymbol{r}) \tag{1-94}$$

式中,$A^{(1)}$,$A^{(2)}$分别代表 Bloch 波 $B^{(1)}$,$B^{(2)}$被激发的振幅。其值必须从边界条件来确定。写开来就是

$$\begin{aligned}\Psi =& A^{(1)\prime}C_{0}^{(1)}\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_{0}^{(1)}\cdot\boldsymbol{r}) + A^{(2)\prime}C_{0}^{(2)}\exp(2\pi i\boldsymbol{k}_{0}^{(2)}\cdot\boldsymbol{r})\\ &+ A^{(1)\prime}C_{g}^{(1)}\exp[2\pi i(\boldsymbol{k}_{0}^{(1)}+\boldsymbol{g})\cdot\boldsymbol{r}] + A^{(2)\prime}C_{g}^{(2)}\exp[2\pi i(\boldsymbol{k}_{0}^{(2)}+\boldsymbol{g})\cdot\boldsymbol{r}]\end{aligned} \tag{1-95}$$

前两项是透射波,后两项为衍射波。从边界条件 $T=1$,$S=0$可确定 Bloch 波的振幅 $A^{(1)}$,$A^{(2)}$

$$A^{(1)\prime}C_{0}^{(1)} + A_{2}^{(2)\prime}C_{0}^{(2)} = 1;\quad A^{(1)\prime}C_{g}^{(1)} + A^{(2)\prime}C_{g}^{(2)} = 0$$

可得

$$A^{(1)} = \cos(\beta/2);\quad A^{(2)} = \sin(\beta/2) \tag{1-96}$$

如果注意到

$$A^{(1)\prime}C_{0}^{(1)} = C_{0}^{(1)};\quad A^{(2)\prime}C_{0}^{(2)} = C_{0}^{(2)};\quad A^{(1)\prime}C_{g}^{(1)} = C_{g}^{(1)}\text{和 } A^{(2)\prime}C_{g}^{(2)} = C_{g}^{(2)}$$

很容易证明对于波函数的两种表达式(1-95)与式(1-54),(1-55)是等效的。

1.4.5.2 多束情况

·p. 34·

现在简单讨论如何处理多束情况。只有在高对称情况才可能给出解析解。有周期势的薛定谔方程的解由 Bloch 波组成,那是一些振幅有着与晶体点阵势同样周期的平面波,形式为

$$\psi(\boldsymbol{r}) = u_{k}(\boldsymbol{r})\exp(2\pi i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{1-97}$$

式中，$u_k(\boldsymbol{r})$具有晶体的周期，它可以作傅里叶展开。波函数是这种 Bloch 波的线性组合

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{g}} C_g \exp[2\pi i(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{r}] \tag{1-98}$$

式中系数须从边界条件确定。

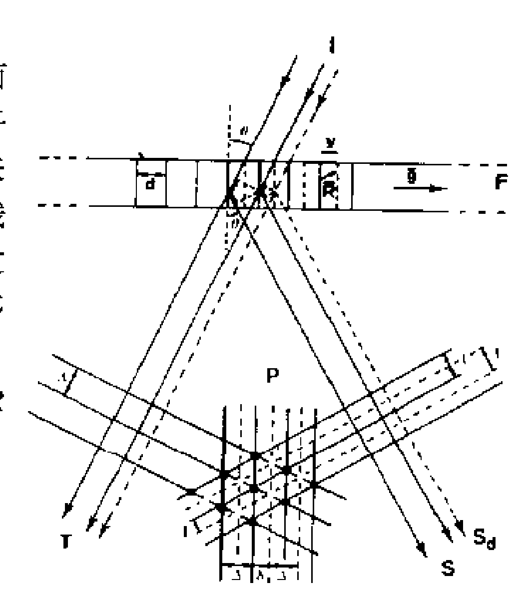
利用在1.3.5节引入的简化$U_g=(2me/h^2)V_g$；$K^2=2me(E+V_0)/h^2$。利用展开式

从图1-20的对称性而得到。

这些极大强度形成定态的图案，在晶体下面被观察到，并可被放大，并且是直接与两套点阵平面相关的。如果由于某种原因，例如有位移为 $\boldsymbol{R}$ 矢的层错 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}=y$，膜的一部分位移了 y，占踞了虚线的位置，这不会影响透射波，但使衍射波有相位改变。衍射波前新的位置在虚线处，干涉图案也就移动 δ 到虚线的位置。从初等几何直接可得 $\delta/\Delta=y/d=\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}/d$。如测出部分位移 δ/Δ，就能推出 $\boldsymbol{R}$ 在 $\boldsymbol{g}$ 的投影。

因此在一定意义上可把所观察到的条纹作为点阵平面族 $\boldsymbol{g}$ 的像，即作为存在于膜中结构的点阵的雏形像。实际上条纹的精确位置取决于 s，但在晶体不同部分的相对位置则仅由所存在的点阵位移所决定。

由此种方法产生的点阵条纹实际上与由菲涅耳双棱镜形成的光学干涉条纹类似。



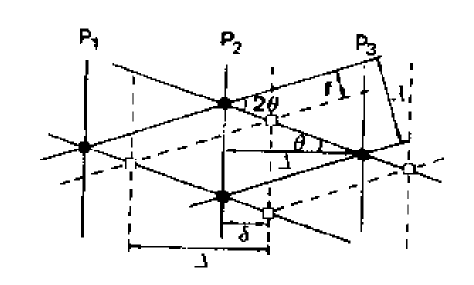


图1-20 点阵条纹像形成机制的直观模型(Amelinckx, 1986a)

1.4.8 吸收

1.4.8.1 正常吸收

正常吸收是从复数的折射指标来描述，吸收系数与折射指标的虚数部分相关。将平面波写成

$$\psi=\psi_0\exp[\mathrm{i}(kz-\omega t)]$$

$$k=\omega/v=\omega n/c;\quad n=c/v$$

这里 v 是介质中速度，c 是真空中速度。

•p. 36•

将折射指标写成复数形式 $n_c=n+\mathrm{i}\mu$，复矢变成 $k_c=(\omega/c)n+\mathrm{i}(\omega/c)\mu$，平面波就写成

$$\psi=\psi_0\exp[\mathrm{i}(k_cz-\omega t)]=\psi_0\exp[\mathrm{i}(kz-\omega t)]\exp\left(-\frac{\omega\mu z}{c}\right)\tag{1-103}$$

于是振幅吸收系数为 $\mu\omega/c$。"正常"吸收，即指吸收仅取决于路径长短，可用指数衰弱项来计算。如令点阵势的常数项 V_0 置为复数 $(V_0+\mathrm{i}W_0)$，这样一个指数因子便会自动呈现出来。回头去看描述消光距离 t_g 与点阵势的傅里叶系数 V_g 的关系式(1-18)，这也就相当于假设消光距离也是复数。

电子的折射指标与晶体势的常量部分 V_0 有关。真空中的电子波矢 $\boldsymbol{K}_0$ 是

$$h^2K_0^2/(2me)=E\tag{1-104}$$

在晶体中的波矢 $\boldsymbol{K}$ 为

$$h^2K^2/(2me)=E+V_0\tag{1-105}$$

在入射表面的边界条件要求两个波矢的切向分量连续 $\boldsymbol{K}_{0,t}=\boldsymbol{K}_t$；导致由晶体势常量部分引起的折射。如在双束情况下已说明的，周期势部分引起双折射，使透射束分成与 $\boldsymbol{K}$ 有同

样切向分量的两个波矢。

1.4.8.2 反常吸收

在任何实验中电子数量当然是一定的，对电子衍射来说就原始意义也不会发生吸收。但电子有某些部分会被弹性地或非弹性地散射发散出去，不再对成像作贡献。可以把这唯象地考虑为某种吸收，称反常吸收。这种现象可以从诸如图1-18那种硅的楔形边的厚度条纹或双束强度摆动的像中看到。条纹衬度随厚度增加而减少，但即使在条纹看不见的厚度，电子仍然穿透了，因该处仍有强度。吸收的程度取决于激发的衍射和偏离参量 s_g，即不仅依赖于正常吸收所依赖的路径长度。通过假设复数的晶体点阵势，也可以唯象地如描述正常吸收那样讨论反常吸收

$$V(\boldsymbol{r}) + \mathrm{i}W(\boldsymbol{r}) \tag{1-106}$$

Yoshioka(1957)给出了这种唯象处理的物理基础。前面曾经讲过在双束情况下，点阵势是复数，相当于消光距离也成复量，即

$$\frac{1}{t_g} \to \frac{1}{t_g} + \frac{\mathrm{i}}{\tau_g} \tag{1-107}$$

式中 τ_g 是对应于 $\boldsymbol{g}$ 的吸收长度。

点阵势的常量部分为复数，也使波矢 K 变为复矢 K^*，即

$$K^* = \left[\frac{2me(E + V_0 + \mathrm{i}W_0)}{h^2}\right]^{1/2} = (A + \mathrm{i}B)^{1/2}$$

$$A = \frac{2me(E + V_0)}{h^2}; \quad B = \frac{2meW_0}{h^2}; \quad K = A^{1/2}$$

·p. 37·

现在 $(A+\mathrm{i}B)^{1/2}$ 可近似为 $[1+(\mathrm{i}/2)(B/A)]A^{1/2}$，因为 $B/A \ll 1$，于是

$$K^* = K + \frac{\mathrm{i}}{2\tau_0} \tag{1-108}$$

此处 τ_0 定义为

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{2meW_0}{h^2K} \tag{1-109}$$

这是类似于 $1/t_0 = 2meV_0/(h^2K)$。既然在 $z=0$ 界面上波矢的切线分量相等，而在 $z<0$ 处又不会有切线分量的变化，所以波矢的虚部是放在膜面的法线方向，即

$$\boldsymbol{K}^* = \boldsymbol{K} + \frac{\mathrm{i}}{2\tau_0}\boldsymbol{e}_n \tag{1-110}$$

原来的指数项 $\exp(2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r})$ 在波矢为复数后引入一个指数衰减因子，即

$$\exp(2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\pi z}{\tau_0}\right) \tag{1-111}$$

注意到 $\boldsymbol{e}_n\cdot\boldsymbol{r} = z$。

振幅的吸收系数就是 $\mu = \pi/\tau_0$；它对 ψ_T，ψ_S 的各分量都同样起作用。

反常吸收也可用(1-107)式同样导出。由(1-53)式定义的 σ 现在也变成复数

$$\sigma = \sigma_r + \mathrm{i}\sigma_i \tag{1-112}$$

由于 $\tau_g \gg t_g$，可略去 $\sigma_i^2 \ll \sigma_r^2$ 和 $1/\tau_g^2 \ll 1/t_g^2$，并写出好的近似

$$\sigma_r = \frac{1}{t_g}[1 + (st_g)^2]^{1/2};\ \sigma_i = \frac{1}{\sigma_r t_g \tau_g} \tag{1-113}$$

式中，$\sigma_i \cdot \boldsymbol{r} = \sigma_i z$。

1.4.9 包括反常吸收的动力学方程

动力学方程考虑反常吸收可用替代

$$\sigma_g = \sigma_{g,r} + i\sigma_{g,i} \tag{1-114}$$

在双束情况可略去指标$\boldsymbol{g}$。这套方程的解可以对非吸收的解 ψ_T，ψ_S 直接作同样的复数替代来得到。

可直接解释的解析解可通过下述替代得到：在 ψ_T，ψ_S 的系数中用 $\sigma_g \to \sigma_r$，而在指数项中用 $\sigma_g \to \sigma_r + i\sigma_i$。于是完整晶体包括吸收的解从(1-90)式，(1-91)式变成：

$$\begin{aligned}\psi_T = &\frac{1}{2}\left(1 - \frac{s}{\sigma_r}\right)\exp\left[2\pi i\left(\boldsymbol{K} + \frac{s + \sigma_r}{2}\boldsymbol{e}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right]\cdot\exp(-\pi\sigma_i z)\\ &+ \frac{1}{2}\left(1 + \frac{s}{\sigma_r}\right)\exp\left[2\pi i\left(\boldsymbol{K} + \frac{s - \sigma_r}{2}\boldsymbol{e}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right]\cdot\exp(\pi\sigma_i z)\end{aligned} \tag{1-115}$$

和(系数中忽略了$1/\tau_g$，因为它小于$1/t_g$ 很多)

$$\begin{aligned}\psi_S = &\frac{1}{2\sigma_r t_g}\exp\left[2\pi i\left(\boldsymbol{K} + \boldsymbol{g} + \frac{s + \sigma_r}{2}\boldsymbol{e}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right]\cdot\exp(-\pi\sigma_i z)\\ &- \frac{1}{2\sigma_r t_g}\exp\left[2\pi i\left(\boldsymbol{K} + \boldsymbol{g} + \frac{s - \sigma_r}{2}\boldsymbol{e}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right]\cdot\exp(\pi\sigma_i z)\end{aligned} \tag{1-116}$$

·p. 38·

从上式可以看出透射波与衍射波都是由波矢稍有差异的两支波干涉而成的。透射波的两支波矢为

$$\boldsymbol{K} + \frac{s + \sigma_r}{2}\boldsymbol{e} \text{ 和 } \boldsymbol{K} + \frac{s - \sigma_r}{2}\boldsymbol{e} \tag{1-117}$$

衍射波的两波矢为

$$\boldsymbol{K} + \boldsymbol{g} + \frac{s + \sigma_r}{2}\boldsymbol{e} \text{ 和 } \boldsymbol{K} + \boldsymbol{g} + \frac{s - \sigma_r}{2}\boldsymbol{e} \tag{1-118}$$

这些波起拍造成透射束与衍射束随深度的强度周期变化。

1.4.10 波场

总波函数的四个波分属对应于色散面两分支的两个波场。对于第一个波场，在几何方面是上支，σ_r 为正；第二波场，即下支，它为负值。

第一波场写成：

$$\begin{aligned}\Psi_1 = &\left\{\frac{1}{2}\left(1 - \frac{s}{\sigma_r}\right)\cdot\exp\left[2\pi i\left(\boldsymbol{K} + \frac{s + \sigma_r}{2}\boldsymbol{e}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right]\right.\\ &\left.+ \frac{1}{2\sigma_r t_g}\cdot\exp\left[2\pi i\left(\boldsymbol{K} + \boldsymbol{g} + \frac{s + \sigma_r}{2}\boldsymbol{e}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right]\right\}\cdot\exp(-\pi\sigma_i z)\end{aligned} \tag{1-119}$$

第二波场是：

$$\Psi_2 = \left\{\frac{1}{2}\left(1 + \frac{s}{\sigma_r}\right)\cdot\exp\left[2\pi i\left(\boldsymbol{K} + \frac{s - \sigma_r}{2}\boldsymbol{e}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right]\right.$$

$$-\frac{1}{2\sigma_r t_g}\exp\left[2\pi i\left(\boldsymbol{K}+\boldsymbol{g}+\frac{s-\sigma_r}{2}\boldsymbol{e}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right]\right\}\cdot\exp(\pi\sigma_i z) \tag{1-120}$$

由于反常吸收第一波场随厚度减弱，同时对第二波场来说却由于最后一项因子而增强。不过正常吸收引入对大家都起作用的衰减因子 $\exp(-\mu z)$，这样就保证了第二波场不会发散。

我们曾经指出过在 $s=0$时，即 $\sigma_r=1/t_g$，于是

$$\Psi_1=\exp\left[2\pi i\left(\boldsymbol{K}+\frac{1}{2}\boldsymbol{g}+\frac{1}{2}\sigma_r\boldsymbol{e}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right]\cos(\pi\boldsymbol{gr})\exp(-\pi\sigma_i z)$$

和

$$\Psi_2=-i\exp\left[2\pi i\left(\boldsymbol{K}+\frac{1}{2}\boldsymbol{g}-\frac{1}{2}\sigma_r\boldsymbol{e}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right]\sin(\pi\boldsymbol{gr})\exp(\pi\sigma_i z) \tag{1-121}$$

在严格 Bragg 取向时，波矢 $\boldsymbol{K}+(1/2)(\boldsymbol{g}\pm\sigma_r\boldsymbol{e})$与起衍射的点阵平面平行。关系$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}=n$($n$为整数)代表正空间的点阵平面，在简单点阵的情况对应着原子所在的平面。$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}=n+(1/2)$则代表原子所在面之间的“空”面。

波函数 Ψ_1，Ψ_2代表沿点阵平面方向传播且振幅分别由余弦及正弦项描述的波(图1-21)。

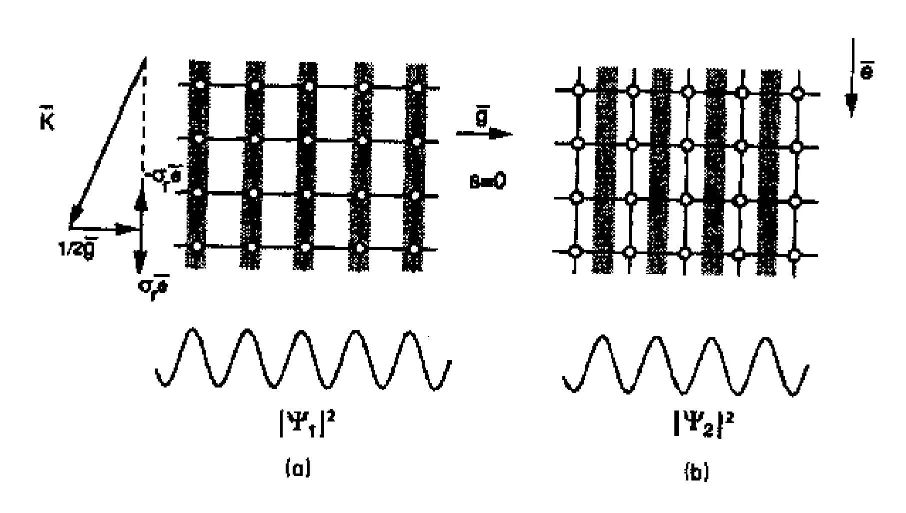


图1-21 $s=0$双光束情况形成的两个波场沿晶体薄膜的传播：
(a)衰减波场的振幅极大值在原子平面，(b)通过波场的振幅极大值在原子平面之间

对于第一波场在原子面处$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}=n$，使 $\cos(\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r})=\pm1$，该波场的振幅极大是贴着原子平面传播的。这波场为反常吸收所衰减。

第二波场的振幅极大却是沿两原子中间，即沿“空”面传播的，它因反常吸收而增强。

这些结果有其物理含义。沿原子核心传播的电子，即波峰在原子位置的波场，会有较高的几率激发 X 光，因此这些电子比之沿原子面间传播的电子被“吸收”了。

·p. 39·

楔形晶体的厚度条纹随厚度很快衰减的现象现在很好理解了。厚度条纹是 I_T，I_S 随深度变化引起的，它又是对应于色散面支的两个波起拍的效果。起拍的波在两者有同等振幅时合成最大效应，一旦其中之一比另一支衰减更快时，拍也就衰减了。也就是条纹衬度随着晶体的深度增大而减少。

所谓 Bormann 效应(1941,1950),即 ϕ_T 关于 s_g 的不对称性,可以在这个模型的基础上理解。首先要分清透射衍射与两个波场的关系,在下文中我们称组成透射波与衍射波的第一、二波场分别改称为衰减波与通过波。对于 $s>0$,(1-115)式透射束中的衰减波振幅 $(1/2)[1-(s/\sigma_r)]$ 小于1,而通过波振幅 $(1/2)[1+(s/\sigma_r)]$ 则大于1。反过来在 $s<0$ 的情况,通过波的振幅小于1。注意到衰减波要受双重吸收,所以透射波强度主要来自通过波的贡献。总合结果,透射束在 s 的绝对值一样的情况下,$s>0$ 时比 $s<0$ 时有较大的振幅。关于 s 的不对称性在衍射束却不会发生。因为决定波振幅的系数是一样的:都是 $1/(2\sigma_r t_g)$,它们只取决于 s^2。

1.4.11 完整晶体的弯曲消光轮廓

I_S,I_T 的分开表达式可通过波函数 $I_S=\Psi_S\Psi_S^*$ 和 $I_T=\Psi_T\Psi_T^*$ 的共轭相乘得到。注意到 $\sigma_i\ll\sigma_r$ 和 $\tau_g\gg t_g$,并忽略高次项,可得到比较繁琐但能直接计算的式子

$$I_T=\left|\cosh u+\frac{s}{\sigma_r}\sinh u\right|^2-\frac{1}{(\sigma_r t_g)^2}\sin^2 v \tag{1-222}$$

式中

$$u\equiv\pi\sigma_i z;\ v\equiv\pi\sigma_r z;\ \sigma_i=1/(\sigma_r t_g\sigma_g);\ \sigma_r=[1+(st_g)^2]^{1/2}/t_g$$

类似地

$$I_S=\frac{\sinh^2 u+\sin^2 v}{(\sigma_r t_g)^2} \tag{1-123}$$

这些表达式可显示于图1-22。在 $\sigma_i\to0$ 极限下退化到无吸收的情况。

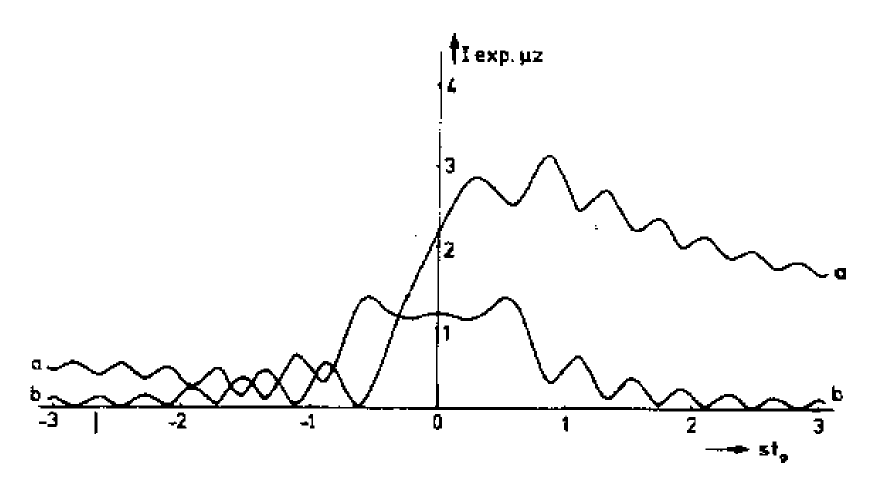


图1-22 考虑了反常吸收的动力学衍射理论的摆动曲线($z_0=3t_g$;$\tau_g=10t_g$)。(a)透射束;(b)散射束

特别是对 $s=0$

$$I_T=\cosh^2 u-\sin^2 v \text{ 和 } I_S=\sinh^2 u+\sin^2 v$$

注意到 $I_T+I_S=\sinh^2 u+\cosh^2 u$ 在无吸收情况下也不等于1。这种表观上的矛盾是由于忽略了正常吸收,考虑吸收后将会把这个和减少到小于1。

·p. 40·

1.5 平面界面的衬度：双束动力理论

1.5.1 引言

这里考虑两种界面：(1)位移场是阶梯函数的界面(层错、反相界、切变面)；(2)其位移函数可用线性函数近似的界面(孪晶、畴界)。

对于第一类界面，s_g 的值在两部分晶体都一样，即 $s_{g1}=s_{g2}$，并且两部分起衍射的 $\boldsymbol{g}$ 也一样。

对于第二类界面，起衍射的 $\boldsymbol{g}$ 有差别，在共格孪晶的情况下，$\boldsymbol{g}_1=\boldsymbol{g}_2+\Delta\boldsymbol{g}$，$\Delta\boldsymbol{g}$ 垂直于共格界面。于是两部分的偏离参量一般来说也不同，即 $s_{g1}=s_{g2}+\Delta s$。

1.5.2 矩阵公式

1.5.2.1 完整晶体矩阵

首先在描述一薄片完整晶体的透射与衍射时引入矩阵标注。对于单位振幅入射束，称透射与衍射分别为 T，S。它们在入射面 $z=0$ 的起始值为 $T=1$，$S=0$。这一起始值可写为列矢$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$。类似地把在深度 z 处的透射与衍射写为列矢$\begin{pmatrix}T\\S\end{pmatrix}$。从1.4.4节的结果略去共同的相位因子后得：

$$T(s,z)=\cos(\pi\sigma z)-\mathrm{i}\frac{s}{\sigma}\sin(\pi\sigma z) \tag{1-124}$$

$$S(s,z)=\frac{\mathrm{i}}{\sigma t}\sin(\pi\sigma z) \tag{1-125}$$

式中

$$\sigma=\sigma_r+\mathrm{i}\sigma_i;\ \sigma_r=[1+(st)^2]^{1/2}/t$$
$$\sigma_i=(\sigma_r t\tau)^{-1}$$

·p.41·

为简化已把 s_g,σ_g,t_g,τ_g 的下标 g 去掉。一般来说在出射波与入射波有线性关系时，可写出矩阵公式

$$\begin{pmatrix}T\\S\end{pmatrix}_{\text{out}}=\begin{pmatrix}A & C\\B & D\end{pmatrix}\begin{pmatrix}T\\S\end{pmatrix}_{\text{in}} \tag{1-126}$$

2×2的矩阵元 A,B,C 和 D 必须确定。从

$$\begin{pmatrix}T\\S\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}A & C\\B & D\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} \tag{1-127}$$

可知 $A\equiv T$，$B\equiv S$。注意到(1-45)式，(1-46)式方程组的对称性，系统在替代 $T\to S$；$S\to T$，$s\to -s$后回到自身。这意味着如果写出 $S^-=S(-s)$，$T^-=T(-s)$的话，则入射波$\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$对应的出射波为 S^-和 T^-，即

$$\begin{pmatrix}S^-\\T^-\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}A & C\\B & D\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{1-128}$$

$C\equiv S^-$，$D\equiv T^-$。所以

$$\begin{pmatrix} T \\ S \end{pmatrix}_{out} = \begin{pmatrix} T & S^- \\ S & T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T \\ S \end{pmatrix}_{in} \tag{1-129}$$

式中，下标 in 与 out 分别表示在透射及衍射方向的入射与出射波。上述2×2矩阵称响应矩阵，它取决于两个参数：该晶片的偏离参量 s 与厚度 z

$$\begin{pmatrix} T & S^- \\ S & T \end{pmatrix} \equiv M(s,z) \tag{1-130}$$

显然该矩阵有叠加性质

$$M(s, z_1 + z_2 + \cdots + z_n) = M(s, z_n) M(s, z_{n-1}) \cdots M(s, z_2) M(s, z_1) \tag{1-131}$$

这可以通过直接的矩阵计算来证明。它表明一个完整晶片的响应与我们把相同厚度的片分还是不分割为更薄的片无关。

1.5.2.2 有缺陷晶体的矩阵，位移矩阵

在变形的离子近似框架内，点阵形变可把傅里叶系数 U_g 用 $U_g\exp(-2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R})$ 取代来描述，或者 $1/t_g$ 用 $(1/t_g)\exp(-i\alpha_g)$，这里 $\alpha_g = 2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})$。注意到 $\alpha_{-g} = -\alpha_g$，这时关于消光距离的替代必须是 $1/t_{-g} \to (1/t_{-g})\exp(+i\alpha_g)$。

所以描述有缺陷晶体的双束衍射方程写成

$$\frac{dT'}{dz} + \pi i s_g T' = \frac{\pi i}{t_{-g}} S' \exp(i\alpha_g) \tag{1-132}$$

$$\frac{dS'}{dz} - \pi i s_g S' = \frac{\pi i}{t_g} T' \exp(-i\alpha_g) \tag{1-133}$$

或经过替换

$$T'' = T' \exp(\pi i\alpha); \quad S'' = S' \exp(-\pi i\alpha) \tag{1-134}$$

后，令 $\alpha \equiv \alpha_g/(2\pi)$；　$s \equiv s_g$，便得

$$\frac{dT''}{dz} + \pi i\left(s + \frac{d\alpha}{dz}\right) T'' = \frac{\pi i}{t_{-g}} S'' \tag{1-135}$$

$$\frac{dS''}{dz} - \pi i\left(s + \frac{d\alpha}{dz}\right) S'' = \frac{\pi i}{t_g} T'' \tag{1-136}$$

形变的效应相当于把 s 用 $s + (d\alpha/dz)$ 替代，这一点以前也推导得出过，见式(1-49)。

平面界面

对于层错，α = 常数，这方程退化为完整膜的方程。这简单地证实了这样的事实：晶片的平移并不会改变透射与衍射束的振幅，只改变其相位。

·p. 42·

方程(1-135)，(1-136)因此不适合于讨论纯位移界面的衍射效应。

对于畴界面的情况，$\alpha = kz$，所以 $(d\alpha/dz) = k$，如果认为前后两部分晶体起衍射的$\boldsymbol{g}$是一样的话，则后部晶体用上式参数代入；而前部晶体的参数为 $s \to s + k$，即前后部晶体的差异仅在偏离参数。

为讨论平移界面的衬度，我们采用(1-132)，(1-133)方程组，进一步假设晶体前后部有不同的偏离参量 s_1, s_2。这是一种混合界面，其厚度分别为 z_1 和 z_2(图1-23)。

晶片前部的透射矩阵显然是 $M(z_1, s_1)$。从前部发射出的透射与衍射波现在入射到厚

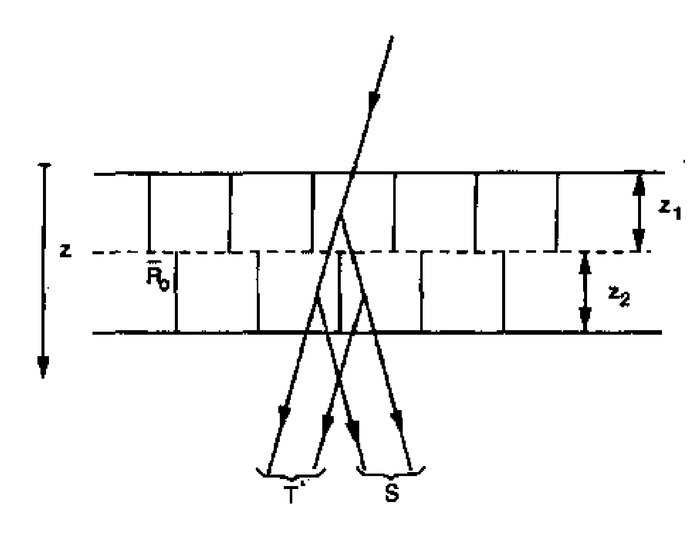


图1-23　含有平面层错的晶片透射束与散射束的直观解释

度 z_2 的第二部分。写出第二部分的衍射矩阵为 $\begin{pmatrix} X & U \\ Y & V \end{pmatrix}$，并需要决定出矩阵元 X、Y、U 和 V。这时方程(1-132)，(1-133)的参数 $s=s_2$。通过下式替代

$$T' = T, \quad S' = S\exp(-\mathrm{i}\alpha)$$

可将这套方程退化为完整晶片的形式，注意这里 α=常数，它不影响起始值。对于起始值为 $\begin{pmatrix} T \\ S \end{pmatrix}_{z=0} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 的解是

$$T = T(z_2, s_2) \tag{1-137}$$

对于原来的方程组(1-132)，(1-133)的解是

$$T' = T(z_2, s_2), S' = S(z_2, s_2)\exp(-\mathrm{i}\alpha) \tag{1-138}$$

则矩阵元 X，Y 是

$$X = T(z_2, s_2), Y = S(z_2, s_2)\exp(-\mathrm{i}\alpha) \tag{1-139}$$

为找到 U，V 的值，要寻找起始值为 $\begin{pmatrix} T' \\ S' \end{pmatrix}_{z=0} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ 的方程组(1-132)，(1-133)的解。交换 S' 与 T' 就使起始值退回到上面我们已经做过的情况。进行这种交换并改变 $\alpha \to -\alpha$ 和 $s \to -s$ 以使方程组(1-132)，(1-133)保持不变，因此其解也与有同样起始值的方程组一样。于是

$$U = S(z_2, -s_2)\exp(\mathrm{i}\alpha), V = T(z_2, -s_2) \tag{1-140}$$

·p. 43·

在 s 变成 $-s$ 时，将 T，S 改写成 T^-，S^-，就可将后部矩阵写成

$$\begin{pmatrix} T_2 & S_2^-\exp(\mathrm{i}\alpha) \\ S_2\exp(-\mathrm{i}\alpha) & T_2^- \end{pmatrix} \tag{1-141}$$

其中矩阵元

$$T_2 = T(z_2, s_2); S_2 = S(z_2, s_2); T_2^- = T(z_2, -s_2); S_2^- = S(z_2, -s_2)$$

矩阵方程(1-141)按惯例可写成三个矩阵的连乘

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(-\mathrm{i}\alpha) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_2 & S_2^- \\ S_2 & T_2^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(\mathrm{i}\alpha) \end{pmatrix} \tag{1-142}$$

引入简写

$$\mathcal{S}(\alpha) \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{\mathrm{i}\alpha} \end{pmatrix} \tag{1-143}$$

作为相移矩阵，且响应矩阵为

$$M_j(z_j, s_j) \equiv \begin{pmatrix} T_j & S_j^- \\ S_j & T_j^- \end{pmatrix} \tag{1-144}$$

结果就写成

$$\begin{pmatrix} T \\ S \end{pmatrix} = \dot{S}(-\alpha)M_2\,\dot{S}(\alpha)M_1\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{1-145}$$

这结果可推广到接续的界面，其中每个相位 α_j 均以晶体的进入部作参考，且各部分的偏离参数为 $s_1, s_2, \cdots, s_j$。这样写出

$$\begin{pmatrix} T \\ S \end{pmatrix} = \cdots \dot{S}(-\alpha_2')M_3\,\dot{S}(d'_2)\,\dot{S}(-\alpha_1')M_2\,\dot{S}(\alpha_1')M_1\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{1-146}$$

注意到相位矩阵的相乘相当于相位的叠加，即$\dot{S}(\alpha_1)\dot{S}(\alpha_2) = \dot{S}(\alpha_1 + \alpha_2)$。引入相位角 $\alpha_j = \alpha_j - \alpha_{j-1}'$，作为两个接续晶片的相对位移的表征，可得

$$\begin{pmatrix} T \\ S \end{pmatrix} = \cdots M_3\,\dot{S}(\alpha_2)M_2\,\dot{S}(\alpha_1)M_1\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{1-147}$$

1.5.2.3 真空矩阵

某些晶片在薄膜处于衍射条件情况下可能是不起衍射的，而起真空晶片的作用。例如在孪晶材料中的薄片，如果在基体中激发的衍射是非公共反射，就是这种情况。晶体中的孔洞更是接近真空。对于那些析出相的点阵与基体不同的情况，也可用真空矩阵处理。对于厚度为 z 的不起衍射的晶片，电子不会从透射波或衍射波中散射出来，所以消光距离为无限大。方程(1-131)，(1-132)变为

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} + \pi \mathrm{i} s T = 0; \quad \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}z} - \pi \mathrm{i} s S = 0 \tag{1-148}$$

积分得到

$$T = T_0 \exp(-\mathrm{i}\pi s z); \quad S = S_0 \exp(\pi \mathrm{i} s z)$$

式中，T_0、S_0是进入真空晶片的入射面时的 T、S 的值。写成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} T \\ S \end{pmatrix}_{\text{out}} = \begin{pmatrix} \exp(-\pi \mathrm{i} s z) & 0 \\ 0 & \exp(\pi \mathrm{i} s z) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} T \\ S \end{pmatrix}_{\text{in}} \tag{1-149}$$

称之为真空矩阵，用 $V(z,s)$来代表，这里 z 是不起衍射部分的厚度，s 为真空晶片之前的晶体的偏离参数。

1.5.2.4 重叠界面

•p. 44•

平行的重叠界面的衬度可以从矩阵正确序列的积相乘来描述(Amelinckx 和 Van Landuyt，1978)。例如孔洞的衍射衬度可用下述矩阵的积来模拟，其中 z_2是孔洞的厚度。

$$\begin{pmatrix} T \\ S \end{pmatrix} = M_3(z_3, s_1)V(z_2, s_1)M_1(z_1, s_1)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{1-150}$$

上式给出双束情况下透射与散射波的振幅。由于物质-厚度差别引起的正常吸收衬度显然也可以加以考虑，但在孔洞的情况衍射衬度是主要的。

在面心立方晶体中一条微孪晶如不产生衍射，其衬度可用下述矩阵连乘来模拟

$$\begin{pmatrix} T \\ S\exp(\mathrm{i}\alpha) \end{pmatrix} = M_3(z_3, s)V(z_2, s)\,\dot{S}(\alpha)M_1(z_1, s)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{1-151}$$

真空矩阵描述厚度为z_2的不起反射的微孪晶片。移位矩阵描述厚度为z_1与z_3的晶片，由于微孪晶片的存在所造成的相位移动。相位移动取$\alpha=0$或$\alpha=\pm 2\pi/3$取决于在微孪晶中的原子层数。注意上述矩阵V和$\check{S}$是可互换的。重叠层错的衬度可以从下述矩阵连乘得到：

$$\begin{pmatrix} T \\ S \end{pmatrix} = M_3(z_3,s)\,\check{S}(\alpha_2)M_2(z_2,s)\,\check{S}(\alpha_1)M_1(z_1,s)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{1-152}$$

如果层错分开的距离很短，$z_2 \ll t_g$，可以写出很好的近似：

$$\check{S}(\alpha_2)M_2(z_2,s)\,\check{S}(\alpha_1) \cong \check{S}(\alpha_1+\alpha_2) \tag{1-153}$$

更多的情况可参看 Amelinckx 和 Van Landuyt(1978)。

1.5.3 包括反常吸收的平面界面的条纹剖面

1.5.3.1 引言

将(1-147)的矩阵连乘写开来，就得到强度随深度变化的表达式，也就可以写出倾斜层错条纹的强度剖面图。首先看简写形式

$$T = T_1T_2 + S_1S_2^-\exp(\mathrm{i}\alpha);\quad S = T_1S_2\exp(-\mathrm{i}\alpha) + S_1T_2 \tag{1-154}$$

因为这些表达式有简单的直观解释，所以可以看出透射波的振幅T是两支透射束T_1T_2与两支衍射束$S_1S_2^-\exp(\mathrm{i}\alpha)$相互干涉的结果。在$S_2^-$中的上标负号表示从$-\boldsymbol{g}$方面反射过来，相应的偏离参数也改变符号，因为第一次散射束现在在第二项起入射束的作用。第二项的散射伴随着相位移动α已在因子$\exp(\mathrm{i}\alpha)$中考虑。类似的解释也可以用于衍射束的表达式S(图1-23)。

从(1-57)，(1-58)式写出T_i，S_i的展开式，并用$\sigma=\sigma_r+\mathrm{i}\sigma_i$，可得$I_T=TT^*$和$I_S=SS^*$的解析表达式。它们是三项之和

$$I_{T,S} = I_{T,S}^{(1)} + I_{T,S}^{(2)} + I_{T,S}^{(3)}$$

•p. 45•

在大多数情况下偏离参数s_1，s_2在前、后部是不一样的，这些情况已由 Gevers 等(1965，1964b)处理过。

1.5.3.2 平移界面

下面只考虑纯平移界面的情况，即$s_1 \equiv s_2 \equiv s$。对于$s=0$，表达式为

$$I_{T,S}^{(1)} = \frac{1}{2}\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)[\cosh(2\pi\sigma_i z_0) \pm \cos(2\pi\sigma_r z_0)] \tag{1-155}$$

$$I_{T,S}^{(2)} = \frac{1}{2}\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)[\cosh(4\pi\sigma_i u) \pm \cos(4\pi\sigma_r u)] \tag{1-156}$$

$$I_{T,S}^{(3)} = \frac{1}{2}\sin\alpha[\sin(2\pi\sigma_r z_1)\sinh(2\pi\sigma_i z_2) \pm \sin(2\pi\sigma_r z_2)\sinh(2\pi\sigma_i z_1)] \tag{1-157}$$

式中，±号中上面的符号用于I_T，下面符号用于I_S；$z_0=z_1+z_2$是总厚度；z_1，z_2分别是上下两部分晶体的厚度；$2u=z_1-z_2$。事实上u是界面离膜中央平面的距离。在$\alpha=n\cdot 2\pi$(n为整数)时$\sin\alpha=0$，$\sin(\alpha/2)=0$，所以只留下第一项。它仅依赖于z_0，代表着完整晶体的贡献，构成像的背底，而后两项描述的条纹则叠加在这个背底之上。第二项是u的周期函数，周期为$1/(2\sigma_r)$，在$u=0$的极端情况下，对$I_T^{(2)}$达到极大而对于$I_S^{(2)}$则为极小。这一项代表图

案中平行于中心线的条纹。

对于比较厚的膜，即$2\sinh(2\pi\sigma_i z_0)\gg\tan(\alpha/2)$和$\alpha=2\pi/3$，条纹图案的主要特征由第三项来描述，它是赝周期性的，周期为$1/\sigma_r$(图1-24)。

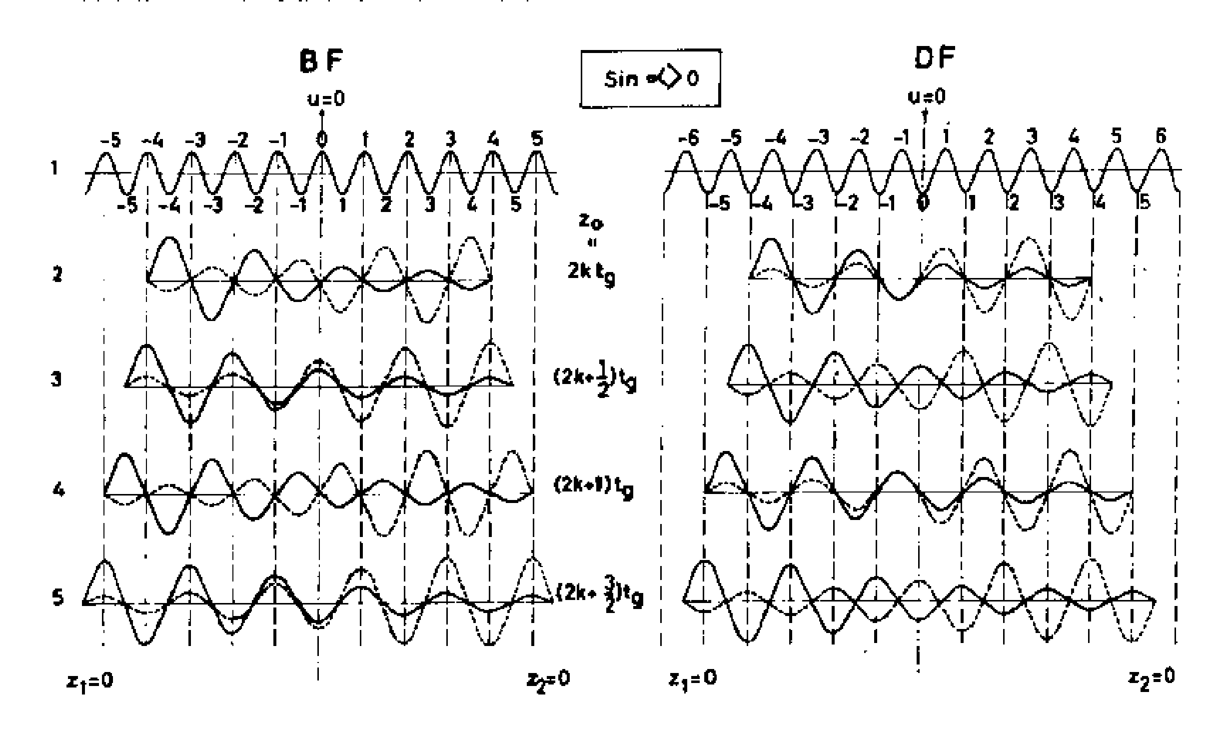


图1-24　含有平面缺陷薄膜的I_T,I_S表达式中各项的强度剖面图；图中第一行代表$I^{(1)}$；其余各行中实线代表$I^{(3)}$中第一项，虚线代表第二项

·p. 46·

当入射平面z_1很小、$z_2\approx z_0$，且因子$\sinh(2\pi\sigma_i z_2)$很大时，这样在$I^{(3)}_{T,S}$中的第一项是主要的。它代表着周期为$1/\sigma_r$的衰减的正弦函数；该包络在下表面即$z_2\approx 0$处消失。如果$\sin\alpha>0$，则第一个端头是极大值，所以第一条纹是亮纹。反之，在$\sin\alpha<0$，则头一条条纹是暗纹。在出射表面，对z_1的双曲正弦项是大的，因为此时$z_1\approx z_0$，$z_2\approx 0$。这一项也是衰减的正弦。下表面的第一条条纹依$\sin\alpha$的符号可以为亮或暗纹，但在I_T和I_S中明暗纹是互补的。上述讨论已归纳在图1-24中。关于最外边条纹的性质已收集在表1-1中(B代表亮纹，D代表暗纹)，这些结果只在薄膜足够厚的表面才是正确的，那里反常吸收比较显著。

在靠近$u=0$，即膜中心部条纹图案的更详细讨论中，$I^{(2)}_{T,S}$的贡献不可忽略，特别在那样一些厚度，即$I^{(2)}_{T,S}$的两项在u值小的时候符号相反，所以这一部分的贡献不大。

1.5.3.3　平移界面的条纹性质(α条纹)

·p. 47·

对于膜比较厚(有几个消光距离)的情况，针对$\alpha=\pm 2\pi/3$层错的详细表达式进行讨论，得出下述条纹性质：

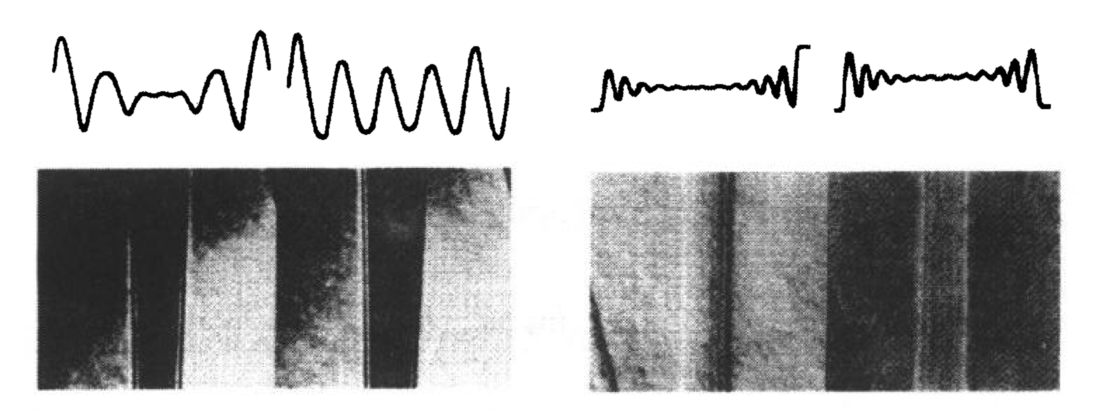
(i)条纹平行于膜面在层错的交线。

(ii)明场条纹图案是以膜中心($u=0$)对称的。

(iii)暗场条纹图案是关于膜中心反对称的。

表 1-1　概观 α 和 δ 条纹图案性质

	$\alpha=2\pi \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}$					$\delta=s_1t_{g1}-s_2t_{g2}$			
	明场		暗场			明场		暗场	
	F	L	F	L		F	L	F	L
$\sin\alpha>0$	B	B	B	D	$\delta>0$	B	D	B	B
$\alpha\neq\pi$	—	—	—	—		—	—	—	—
$\sin\alpha<0$	D	D	D	B	$\delta<0$	D	B	D	D



注：边缘条纹（F 代表第一条，L 最后一条）的性质由 B 亮纹和 D 暗纹表示，对这两种条纹都给出了示意性的强度剖面图与实验观察像。

(iv)靠近入射表面，明暗场条纹图案相类似，但出射表面的条纹是互补的。事实上这是厚膜中缺陷衍射衬度像的一般特征，对于位错像尤为如此。

(v)随着厚度增加，新条纹在薄膜的中心部(靠近 $u=0$)产生。一套随膜厚增加的强度剖面计算图与实验像的对比示于图1-25，使这一性质得以验证，而在图1-26中则给出不锈钢楔状样品的层错像。

对于通常发生在反相畴界的 $\alpha=\pi$ 的情况，其条纹特征是独特的有别于上述层错条纹(Van Landuyt 等，1964；Drum 和 Whelan，1965)。这时 $\cos(\alpha/2)=0$，$\sin\alpha=0$，条纹图案仅由 $I^{(2)}$项代表

$$I_{\mathrm{T,S}}^{(2)}=\frac{1}{2}[\cosh(4\pi\sigma_i u)\pm\cos(4\pi\sigma_i u)]$$

·p. 48·

由此可得下述性质：

(i) 上式第一项是背景强度，明暗场条纹像在这个基础上互补。

(ii) 中央条纹在明场为亮纹但在暗场为暗纹。

(iii) 条纹平行于 $u=0$的中心线，随厚度增加在表面产生新条纹。

(iv) 深度周期为$1/(2\sigma_r)$，即为 $\alpha=\pm2\pi/3$条纹的周期之半。

上述性质的一部分可以从图1-27中所观察到的试样中得到证实。

1.5.3.4　畴界条纹(δ 条纹)

假设边界可模型化为两部分并置于有相同结构的晶体界面，两晶体由于共格孪晶的

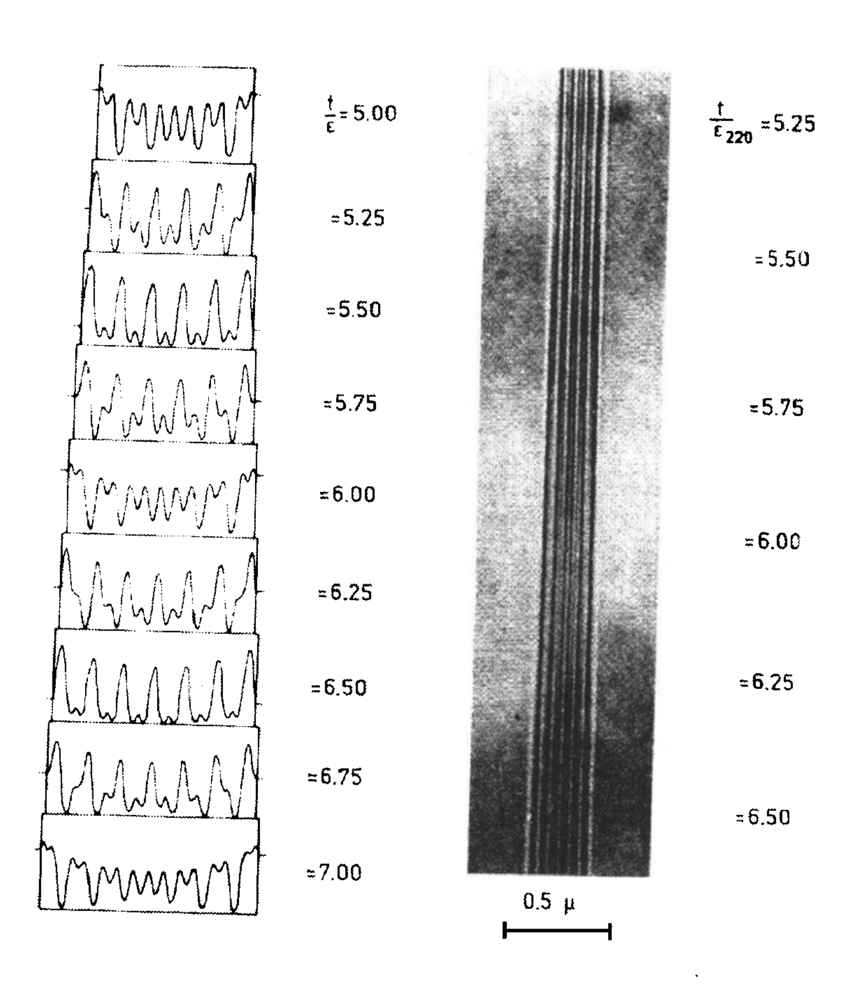


图1-25　硅楔形晶体中 α 条纹($\alpha=\pm 2\pi/3$)随厚度增加的强度剖面图及相应的实验像,($s=0$)

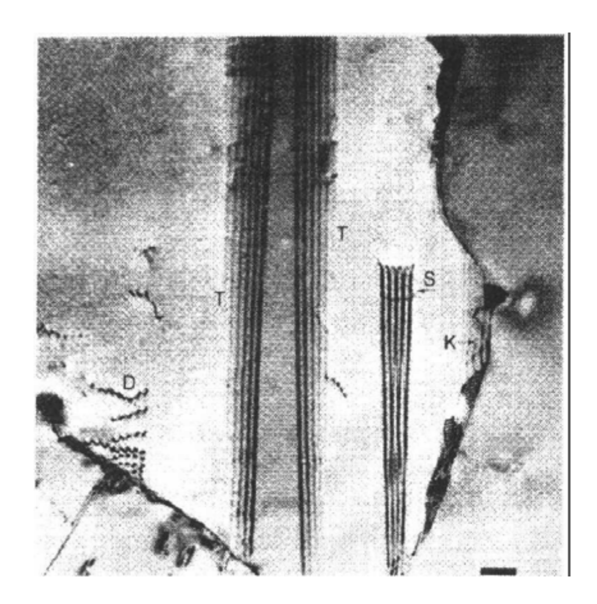


图1-26　在不锈钢楔形膜中观察到的层错($\alpha=\pm 2\pi/3$)。膜中并有孪晶条,界面上有厚度消光轮廓和位错(引自 Van Landuyt)

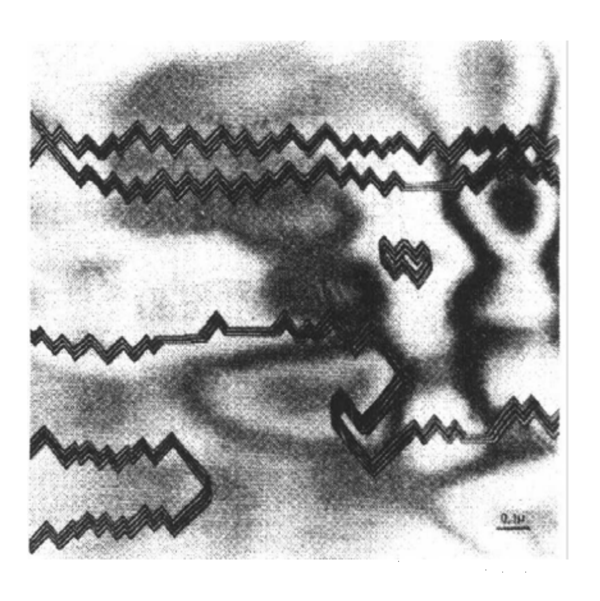


图1-27　在钛红石中的层错条纹($\alpha=\pi$)(Van Landuyt 等,1964)

关系有取向差。这种边界常在相变后使晶体分割开而产生，那里失去了旋转对称。偏离参数 s_1, s_2 以及消光距离 $1/\sigma_1, 1/\sigma_2$ 也被认为稍有不同(Gevers 等，1965，1964；Goringe 和 Valdré，1966)。对于振幅 T 和 S 的表达式为

$$T = T_1 T_2 + S_1 S_2^-; \quad S = T_1 S_2 + S_1 T_2^- \tag{1-158}$$

强度 $I_T = TT^*$，$I_S = SS^*$。代入 T, S 的详细表达式，可见 I_T, I_S 又是类似于1.5.3.1节的三项之和。为简化，这里只讨论对称的情况 $s = s_1 = -s_2$。在厚膜、畴所贡献的项在1.5.3.1节有相同的形式：

$$w^4 I_{T,S}^{(3)} = -\frac{1}{2}\delta\{\cos(2\pi\sigma_{r,1}z_1)\cdot\sinh[2(\pi\sigma_{i,2} \pm \varphi_2)] \mp \cos(2\pi\sigma_{r,2}z_2)\sinh[2(\pi\sigma_{i,1}z_1 \pm \varphi_1)]\} \tag{1-159}$$

式中

$$w^2 = 1 + (st_g)^2; \ \delta = s_1 t_{g,1} - s_2 t_{g,2}; \ 2\varphi_j = \operatorname{arcsinh}(st_{g,j})$$

•p. 49•

±号中上面一个符号用于 I_T，下面一个用于 I_S。靠近表面时，只有一项是主要的，它决定了外条纹的性质。在入射面 $z_2 \approx z_0$，第一项是主要的；在近下表面处 $z_1 \approx z_0$，第二项是主要的。结果在入射表面处条纹的明场与暗场像都是类似的，而在出射表面处有近互补性(图1-28)。

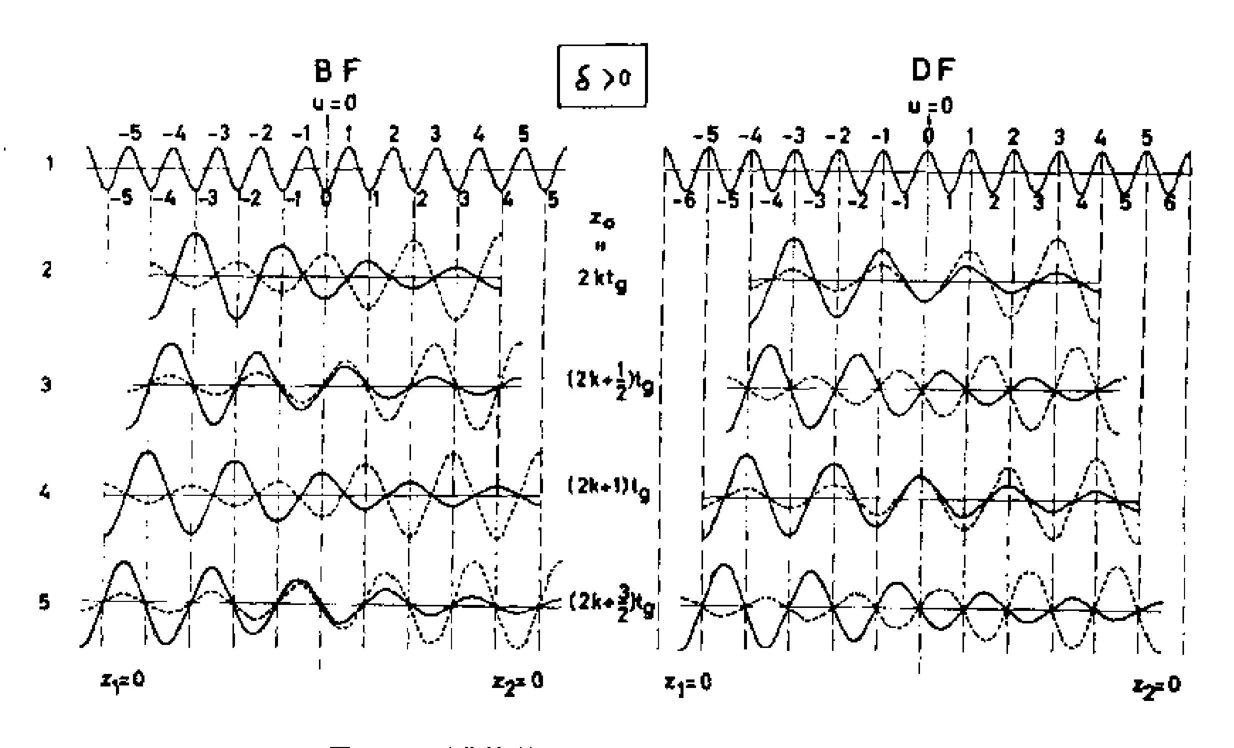


图1-28 对称情况下 $s_1 = -s_2$ 的 δ 条纹剖面示意图

1.5.3.5 畴界条纹的性质

从畴界条纹的完整表达式中(Gevers 等，1965)可导出下述性质：

(i) 如果 $t_{g,1}$ 和 $t_{g,2}$ 有显著差别的话，靠近入射与出射面的深度周期会有所不同。

(ii) 如果 $t_{g,1} = t_{g,2}$，暗场像是对称的，即外部条纹有相同的性质。在明场的像则是反对

称的，即最外部条纹有相反性质。

(iii) 条纹平行于界面与膜面的交线，新条纹从中心部产生。

(iv) 外部条纹的性质取决于 δ 的性质，见表1-1；当 $\delta=0$时条纹无衬度。

(v) 在界面两边的畴衬度在明场像一般是不同的；在暗场像中有可能会一样，特别在对称取向 $s_1=-s_2$的情况下。

•p. 50•

这些性质可以从图1-29的像中得到证实。Gevers 等(1965)所给出的 I_T,I_S 完全表达式允许人们理解为什么在图1-29中暗场像沿界面(1)和(2)的条纹图案的强度平均水平是不同的。这些界面关于电子束倾斜的符号相同，所以 s_1,s_2沿界面(1)到(2)是相互交换的。在明场像中如果 $s_1=-s_2$，平均强度应一样。

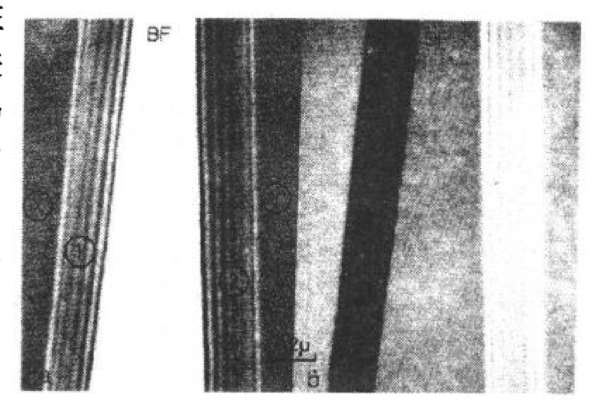


图1-29 Zr_3Al_4合金中畴界的 δ 条纹

(经 Delavignette 和 Nandedkar 同意)

显然纯平移界面的条纹(α 条纹)有对称性质，这与纯倾斜界面条纹(δ 条纹)是不同的。特别是在足够厚的膜中外部条纹的性质是有用的特征，用衬度实验可以利用条纹特征来区分两类界面。

平移界面条纹的对称性质也可以从(1-154)式中直接推导出来

$$I_T(z_1,z_2,s,\alpha)=I_T(z_2,z_1,s,\alpha) \tag{1-160}$$

上述表示明场像对于中心线 $u=0$是对称的。另一方面，

$$I_S(z_1,z_2,s,\alpha)=I_S(z_2,z_1,-s,-\alpha) \tag{1-161}$$

有可能沿某平面界面 $\alpha=2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}$ 及 $\delta=s_2t_{g,2}-s_1t_{g,1}$同时不为零。这样界面的条纹特征介于 α 与 δ 条纹之间。

如果晶体两部分有一共同的$\boldsymbol{g}$ 被激发(即在衍射图中它不分裂)，δ 分量不操作而 α 分量就被分离出来。另外也有可能将 α 分量消除，即选择这样的衍射矢$\boldsymbol{g}$ 使$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}=$整数。例如把有着位移矢 $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{R}_0+\boldsymbol{\varepsilon}$ 层错和反相畴界的点阵弛豫这样成像：即用使$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}=$整数的一组系列反射成像，残余条纹是由于 $\alpha=2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}$ 成的像(见图1-30)。

1.5.4 应用

1.5.4.1 测定层错类型

原子的密排层可以以无限多种方式堆垛而自由能差别很小。对于面心立方堆垛…ABCABC…中，在(111)密排层上有两种基本类型的层错。

如果抽出一层原子面，其间隙由 $\boldsymbol{R}_0=1/3[111]$位移来弥合，则称内禀层错

$$\text{ABCA}\overset{\uparrow}{\text{C}}\text{ABCABC} \tag{a}$$

如果伯格斯矢量为$1/6[11\bar{2}]$的 Shockley 部分位错扫过晶体，也会产生空位层沉淀，其结果与上述内禀层错相同。该层错含有两对六角密排堆垛层。

第二种重要的层错是嵌入一层原子造成的，称外禀层错

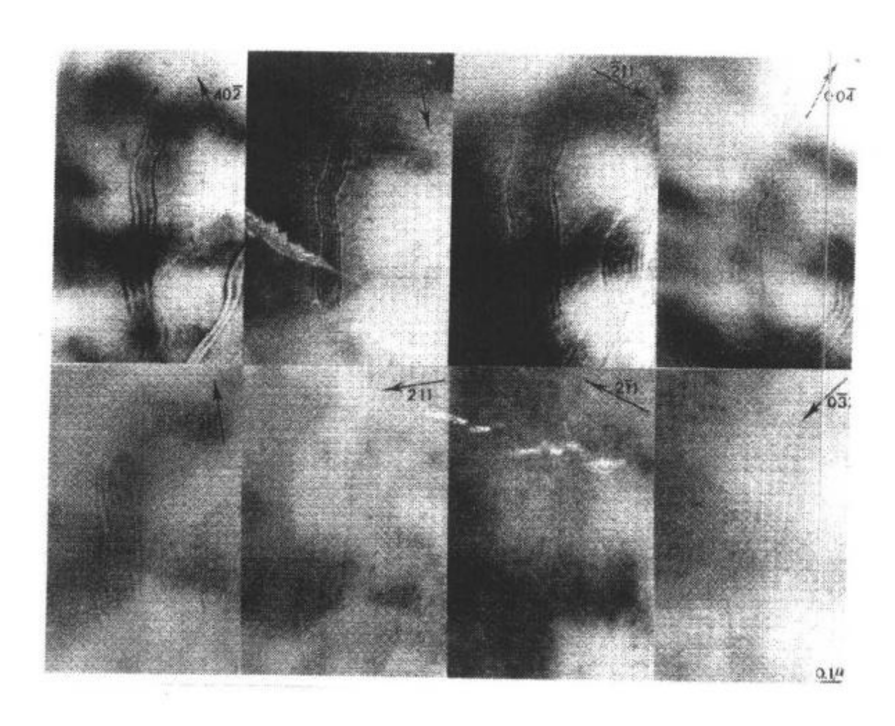


图1-30　在 Ni_3Mo 中由于反相畴界的弛豫造成的残余条纹衬度(Van Tendeloo 和 Amelinckx,1974a)

$$\text{ABCACBCABCABC} \qquad (b)$$

·p. 51·

它包含两对六角密排堆垛,但构型与(a)不同。位移矢为$-(1/3)[111]$,即是内禀层错的反操作。这种层错不能由简单的滑动产生,但可以以一层间隙原子的沉淀产生。

对于某些基本问题,区别层错的内外禀性很重要(Hashimoto 等,1962;Hashimoto 和 Whelan,1963;Gevers 等,1963;Art 等,1963)。这些信息可以从一个选定的$\boldsymbol{g}=[hkl]$的单个暗场像得到。这时 $\alpha=2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}_0=(2\pi/3)(h+k+l)$。面心立方结构的反射可归为两类,$h+k+l=3n$;$3n\pm1$。显然前者使 $\alpha=2\pi$,层错不显衬度。后者又分两种情况。$h+k+l=3n-1$,如{200},{$\bar{2}\bar{2}2$},{440}等称 A 类;$h+k+l=3n+1$,如{$1\bar{1}1$},{220},{400}等称 B 类。对于给定指向右方的$\boldsymbol{g}$矢可能结合的系统分析见表1-2。显然对于给定的层错类型和给定的$\boldsymbol{g}$,在暗场像的边缘条纹的性质是与层错面倾斜的指向无关的。简单说来就是:把$\boldsymbol{g}$的起点放在层错像的中心,如果它是 A 类衍射矢,指向的边缘条纹是亮纹,则层错是内禀的;如果$\boldsymbol{g}$和边缘条纹的性质有一个改变,则结论也随之而变。如果要确定层错面的取向,还要加上明场像的分析,从表1-2中可以得到答案。用这个方法时,要注意膜要足够厚,使得反常吸收变得明显以便决定边缘条纹的性质。

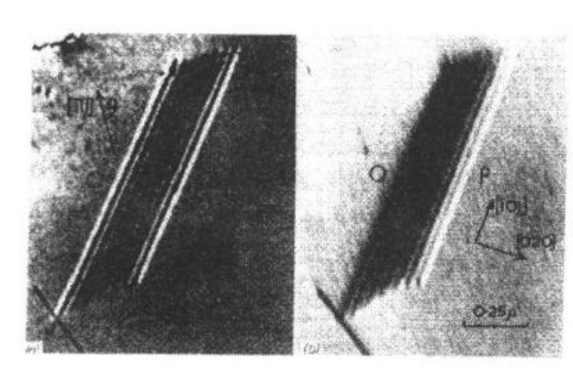


图1-31　在低层错能的 Cu-Al 合金中的内禀层错。(a)明场像;(b)暗场像

应用的例子见图1-31,1-32。

·p. 52·

表1-2　面心立方晶体层错性质的测定（I指内禀、E指外禀）

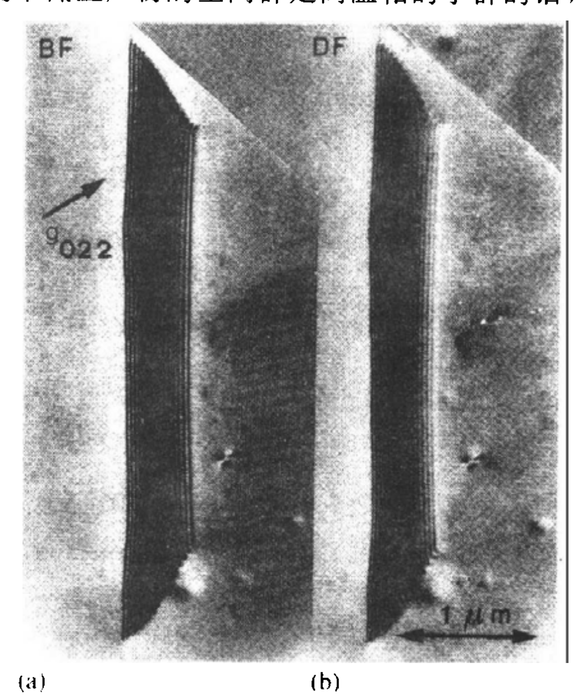
	$\bar{g}$ →	明场 A	明场 B	暗场 A	暗场 B
E		D D	B B	B D	D B
		B B	D D	B D	D B
I		B B	D D	D B	B D
		D D	B B	D B	B D

注：引起层错条纹衬度的反射归为两类：A{200}、{$\bar{2}\bar{2}2$}、{440}和B{$1\bar{1}\bar{1}$}、{220}、{400}。对每一类、每一种层错的倾斜方式和$\boldsymbol{g}$的每一种符号，以及边缘条纹的性质（B为亮、D为暗）在表中均已给出。依据此表仅从暗场像便可决定层错的性质。例如如果$\boldsymbol{g}$是B类，且在暗场像中指向亮纹，即可断定为外禀层错，与层错面倾斜的指向无关。

1.5.4.2　畴织构

·p. 53·

伴随着对称性降低的相变通常会使晶体分片为畴，这是一些结构相同且由在相变中失去的对称性关联着的小晶体区域。如果相变中低温产物的空间群是高温相的子群的话，这种关系尤为明显（Van Tendeloo 和 Amelinckx，1974b；Van Tendeloo 等，1976）。



(a)　(b)

图1-32　硅中由自身的间隙原子沉淀而成的外禀层错。(a)明场像；(b)暗场像

转变中失去的对称元素可以是平移的，也可以是旋转的。在平移的情况下，对应的界面称平移界面，其特征是两个畴之间有一常量的平移矢$\boldsymbol{R}_0$关联着。例如相位失配界面和非公度壁就是这一类界面。层错和晶体学切变面也可归为这类界面。

旋转对称元素对应的界面称孪晶界或畴界。从衍射的观点看，通常把"孪晶"专指下述情况：点阵的两部分的差别使两个畴对应的$\boldsymbol{g}$矢无论从取向及量值上都明显不同，所以不会同时被激发。

"畴界"这个词严格限于下述情况：点阵的两部分稍有差别，在衍射图上两畴的衍射斑点靠得很近，可同时被激发，数学上表示为$\boldsymbol{g}_2-\boldsymbol{g}_1=\Delta\boldsymbol{g}$，且$|\Delta\boldsymbol{g}|\ll|\boldsymbol{g}_1|$或$|\boldsymbol{g}_2|$。孪晶界与

畴界的差别显然没有严格的定义。

最后有可能畴之间有共同的点阵但其结构有差别。在非中心对称晶体中反演畴就是如此，那里结构是由反演操作相关联的。非中心对称的 α 石英的 Dauphiné 孪晶是180°旋转孪晶，也属于这一类。

从成像的目的可以利用不同的衬度现象。畴织构可以通过界面衬度、畴衬度或可能两者兼有而显现出来。

畴衬度有不同的起源。但主要的情况来自不同畴的小的取向差，即 $\Delta\boldsymbol{g}$ 。同时激发的反射 $\boldsymbol{g}_1$，$\boldsymbol{g}_2$ 也有不同的偏离参量，从摆动曲线来考虑(图1-22)就对应着散射在透射强度上的差异。对于那些 $\Delta\boldsymbol{g}=\boldsymbol{g}_2-\boldsymbol{g}_1$(或 $\Delta s=s_2-s_1$)为零的反射不会给出畴衬度。

衬度也会产生于同时激发的两个畴的结构因子的差别。即使两个畴有同样的点阵，如 α 石英的 Dauphiné 孪晶，就会因其结构因子的差别而产生衬度(图1-33)。

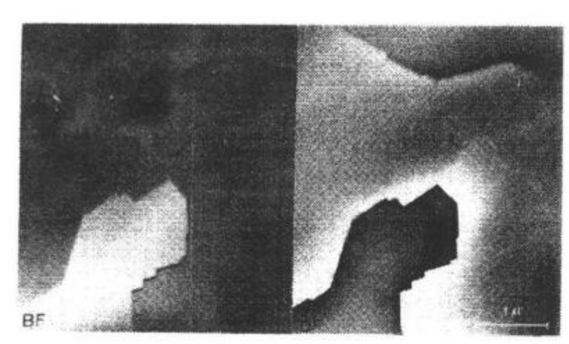


图1-33　α 石英 Dauphiné 孪晶界的畴衬度 (Van Tendeloo 等，1976)

最后，在非中心对称晶体中反演畴是因为 Friedel 定律失效而被显示出来的(该定律称 $I_{hkl}=I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$)。在多束情况下，这定律不再严格成立(Serneels 等，1973)。沿一不含对称中心的晶带轴作暗场像，如果几个反射同时被激发，会出现畴衬度，但这个取向的明场像却不会出现畴衬度。

•p. 54•

对于平移界面，两个畴的点阵与结构仅差一常量平移矢 $\boldsymbol{R}_0$。这样不管衍射条件怎样都不会产生畴衬度，因为它们的偏离参量、结构因子都一样。即使在多束情况下也不会有衬度产生。

1.5.4.3　畴织构的衍射图

畴织构的复合衍射图由两个畴的衍射图叠合而成，利用衍射斑的精细结构已足以验证失去的对称元素。

在两畴的重叠区，即倾斜界面的上下部分，通常会出现二次衍射，使衍射图显得复杂。选二次衍射斑作暗场像可使重叠区，即倾斜界面区成为亮区。

为简化分析与解释，可以在两畴和单界面处分别照三张衍射图(Boulesteix 等，1976；Manolikas 等，1980a，b)。

•p. 55•

最常遇到的界面是反射孪晶和180°孪晶。在第一种情况倒易空间如图1-34(a)所示，即在过原点且与实空间的孪生面垂直的方向上有一列不分裂的点。所有其它的节点都沿此点列方向分裂。分裂的量值直接比例于与该点列的距离。斑点分裂是对孪生矢量的直接量度。围绕不分裂点列转动样品研究倒易空间得出如图1-35那样的衍射图。

180°旋转孪晶的倒易空间示于图1-34(b)；那里有一个垂直于180°旋转轴的节点不分裂的倒易点阵平面。所有其它的节点都在平行于该不分裂平面的同一方向分裂，分裂的量值随着与该平面的距离增加而增加。两种孪晶的许多倒易截面看起来是类似的。为区分两

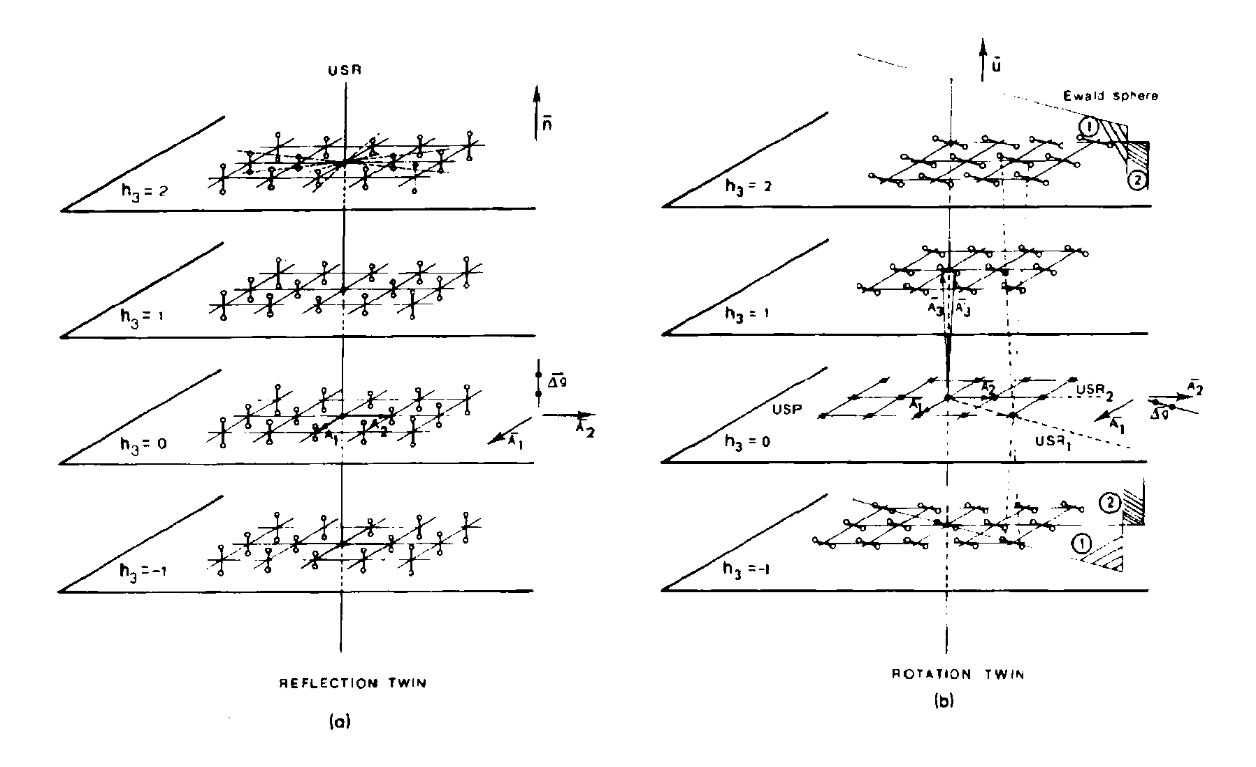


图1-34　中心对称晶体中两类孪晶的倒易空间。(a)反射孪晶；(b)180°旋转孪晶(Boulesteix 等,1976)

种类型,需要围绕两个不同的旋转轴进行倾转,以确定是否存在一个不分裂的平面。图1-36给出对 $MoTe_2$所作的倾转实验。

·p. 56·

如果两畴点阵相同,但结构稍有差异,会出现特殊的情况,在结构的对称性低于点阵的对称时就会这样。如 δ-NiMo 的情况,其 Bravais 点阵是四角的,但结构却是无中心对称的正交结构(Van Tendeloo 和 Amelinckx,1973)。这样有可能产生绕伪四次轴旋转90°的孪晶,同时畴由一反演操作相关联。验证连结不同畴的对称操作需要特别设计结合在各种衍射矢激发下的明场与暗场像。用于验证反演畴特征形貌已由 Serneels 等(1973)描述过,在1.5.4.4节中有所归纳。图1-37给出 Fe-Cr-Mo-Ti 系的 χ 相合金中的反演畴。

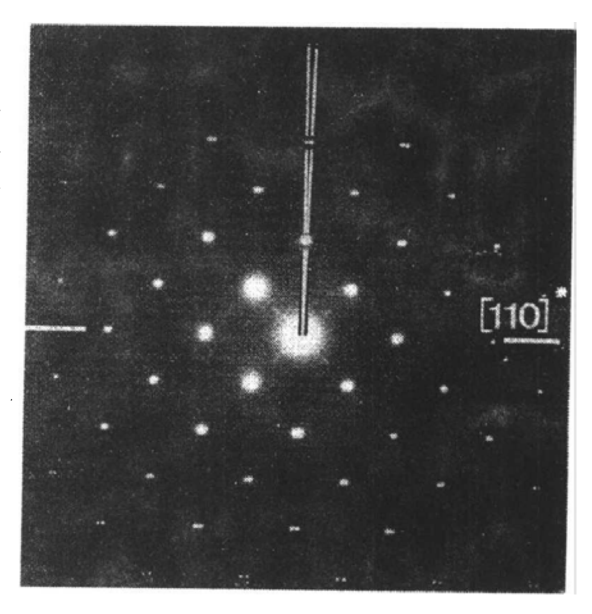
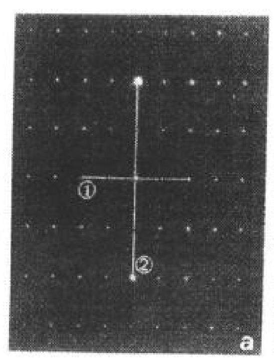
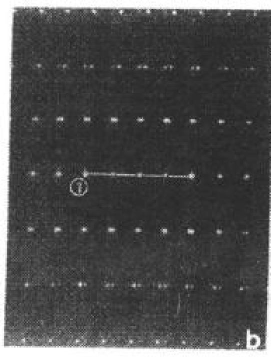


图1-35　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$反射孪晶的衍射图。不分裂点列沿[110]方向,拉长的衍射斑点是由于 $2a_0$ 结构的两个变体衍射斑叠合所致(Zandbergen 等,1987)

石英中 β→α 转变导致晶体分片为 α_1和 α_2畴。β 的非中心对称点群是622,α 是32,两个 α 变体称为 Dauphiné 孪晶,与失去的对称元素相关,即以三次轴作180°旋转。两变体有共同的点阵,它们的反射也是同时激发的。





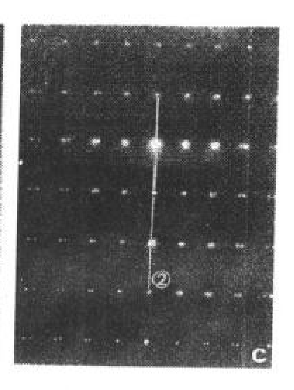


图1-36 在 $MoTe_2$膜的倾转实验，证明一个无分裂平面的存在。(a)倾转前位置；(b)绕轴①倾转后的衍射图；(c)绕轴②倾转后的衍射图(Manolikas 等，1979)

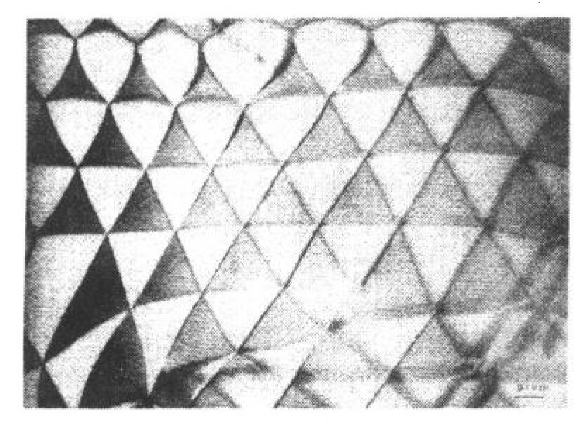


图1-37 在 Fe-Cr-Mo-Ti 系的 χ 相合金中的反演畴的衍射衬度像

但一些共同的反射其结构因子在 α_1 和 α_2 畴中有不同的模和相位。如果模不同，畴在明场像和暗场像都会呈现衬度。如果对应于两反射的结构因子中模相同而相位不同，则界面是 α 条纹而畴无衬度。这时无中心对称的特征不能被确认，因为两个变体 α_1，α_2 不是由反演对称相关联着的。

1.5.4.4 在非中心对称晶体的反演边界

分隔开由反演操作关联的两个非中心对称晶体的平面界面需要特殊的考虑(Serneels 等，1973)。两晶体有共同的点阵所以畴界一边的 $\boldsymbol{g}$ 与另一边的 $-\boldsymbol{g}$ 总是同时激发的，其 s 值相同。假设 Friedel 定律成立，在非中心对称晶体中 $|F_g|$ 也等于 $|F_{-g}|$，这样反演畴应无衬度。按运动学理论，这是严格成立的。图1-37却显示出在一定实验条件下，特别是沿非二次轴入射激发起多束衍射观察暗场像时，可以看到畴的衬度。沿二次轴(自然也包括沿4次、6次轴)看去投影结构是中心对称的，看不到衬度。衬度的产生是由于多束衍射条件下 Friedel 定律失效所致。

为验证反演畴界，可利用下述特征：如果在所有衍射条件下明场像均无衬度，而在暗场像由于多束衍射而出现畴衬度，就可以认为该畴界是反演畴界。

·p. 57·

反演畴界还可以用界面衬度像 α 条纹那样被揭示出来，这在双束情况下就可以办到。α 的值等于起反射的相位角的两倍，因为晶体无对称中心。这个相位角可取任何值，尤其不需要像在中心对称晶体中必须是0或 π(图1-38)。

1.5.4.5 结构因子衬度

在孪晶中两部分同时激发的反射束可能会有很不一样的结构因子，它们的模和相位均可有差别。事实上，两者都不一样的情况也会发生。结构因子畴衬度来自所有有不同模

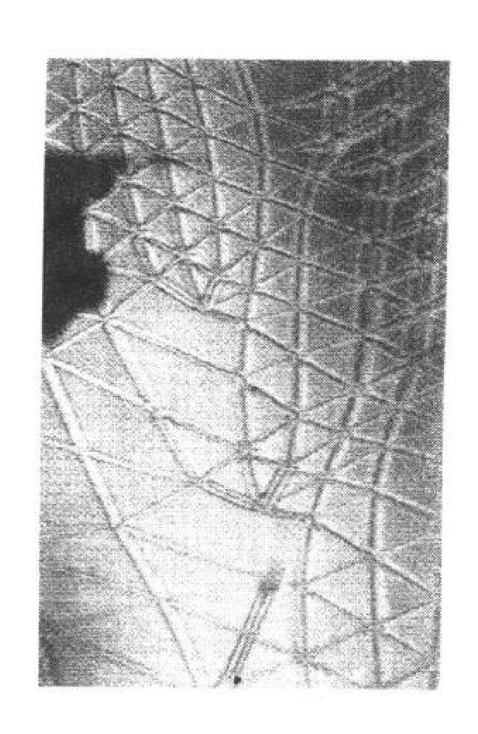


图1-38 在χ相中反演畴的界面产生α条纹(Snijkers 等,1972)

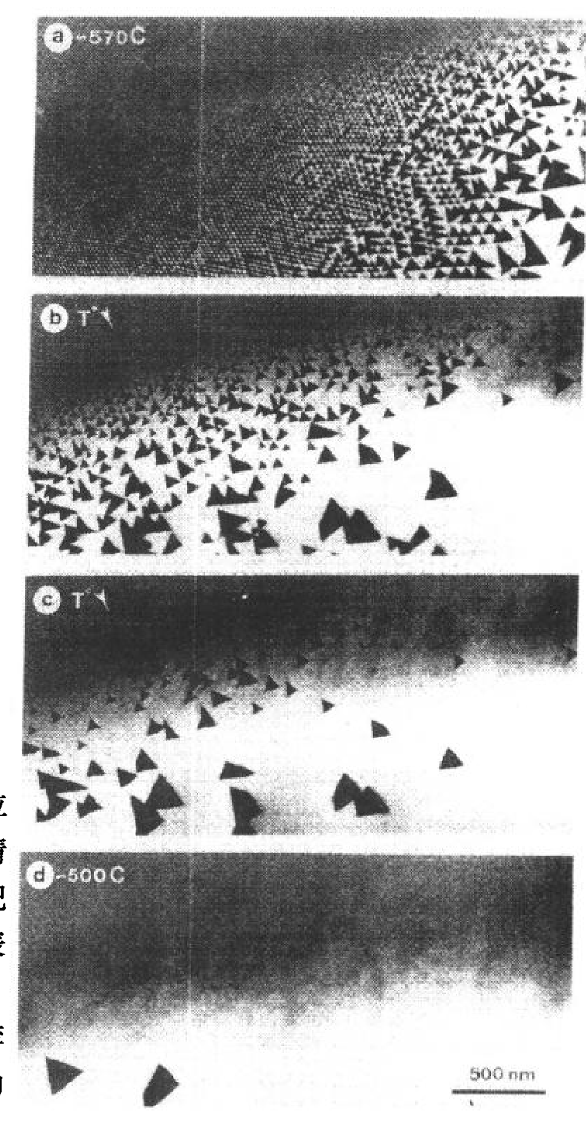


图1-39 石英中 Dauphiné 孪晶α_1,α_2变体的三角棱柱畴的规则网格。在约570℃形成无公度的调制结构(Van Tendeloo 等,1976)

的结构因子的反射。如果结构因子仅有相位差别,则界面可成像出α条纹,但在双束情况下无畴衬度。为了推导出相位角α,可以把两个畴的结构因子按同一原点写出,可得表达式:$F_2=F_1\exp(i\alpha)$。

一个具体的例子是石英的 Dauphiné 孪晶的衬度,畴是由关于α石英的三次轴转动180°关联的(图1-39)。

•p. 58•

第二个例子是 NiMo δ 相的畴结构,它是四角点阵却有正交结构。这样有共同点阵的90°旋转畴就产生了。他们可以用结构因子衬度揭示出来(Van Tendeloo 和 Amelinckx,1973)。

共格沉淀可产生与基体重合的反射,但结构因子会不一样。这种沉淀就可以通过该类反射的暗场像中结构因子衬度揭示出来。

1.6 位 错 衬 度

1.6.1 直觉的考虑

在实验上,双光束衍射条件下位错成像为较亮的背底上的黑线。用弱束成像位错是较暗背底上的亮线。

位错的衬度可在直观基础上定性地考虑(Amelinckx, 1964)。如图1-40的薄膜中在E处有一刃位错。成像的一族点阵平面也示意地画在接近垂直的方向。如果膜的取向使这族点阵平面在完整区接近但不是严格满足布拉格条件,这种情况很容易设想,因为膜比较薄,这时布拉格条件是比较松弛的,倒易点阵的节点变成垂直于膜面的倒易杆。所以衍射可以在严格的布拉格位置附近一定的角度范围内发生。设想相应于这一族点阵平面的倒易节点在埃瓦尔德球之外,即 $s<0$。在位错左部 E_1 处的点阵平面的局部转动会使这部分点阵平面更接近严格的布拉格取向,相应地这部分衍射束比完整区更强。

另一方面,在位错右部 E_2 处,点阵平面的局部转动使之更远离布拉格取向,局部的衍射束比完整区弱。位错核心区内不同部分的相对衍射强度在图1-40中是以射线的粗细表示出来的。

起衍射较弱的电子束显然有较多的份额透射过去,因为电子总数是一定的,所以透射束的强度变化与衍射束有互补的对应。

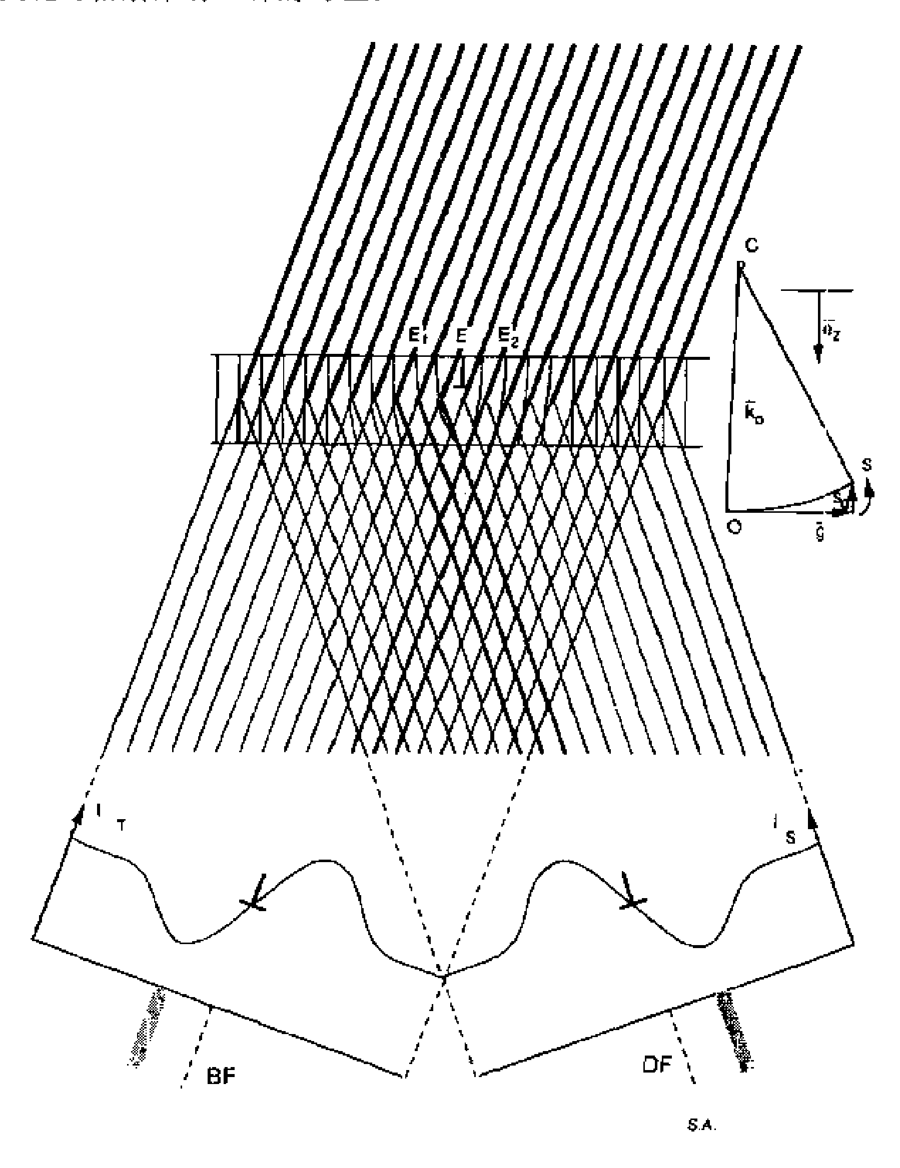


图1-40　显示在运动学理论中刃型位错的衍射衬度像形成的直观模型(Amelinckx, 1964)

在显微镜中选择衍射束并放大之，就得到它的强度分布图。它给出的位错右边强度缺少而左边强度过剩。位错被成像为在平均背底上的亮-暗线对，这称之为暗场像。选择透射束成像，这时位错像与上述的暗场像有互补的形式，即在平均背底上的暗-亮线对，称为明场像。显然这种近似仅在 s 较大且膜很薄时才成立。反之就要考虑动力学理论的修正。这个模型对于决定像在位错实际位置的哪一侧是很有用的。明场与暗场像是大大放大了的衍射斑，内中强度分布就是“像”。

·p. 59·

这样形成像之所以可能是因为电子衍射是高度“局域”的现象。电子在材料中仅旅经一条窄窄的晶柱，因为膜很薄，布拉格角又小，因此电子散射十分集中于前进方向。

显然只有当起衍射的一族点阵平面因缺陷的存在而被变形时，才可能产生缺陷的像。平行于点阵平面的位移不会产生衬度效应。由于在一级近似中所有围绕位错的位移都是平行于伯格斯矢量的，故不产生衬度的标准就是 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=0$。

用同样的解释可说明螺位错也会产生一线状的像。螺位错的存在渐次地把垂直于位错的点阵平面转换成螺旋面。在位错线的左、右两边，点阵平面稍为以不同的方向倾斜。用刃位错分析的同样方法可以得出螺位错也会成像为亮-暗线对(图1-41)。

·p. 60·

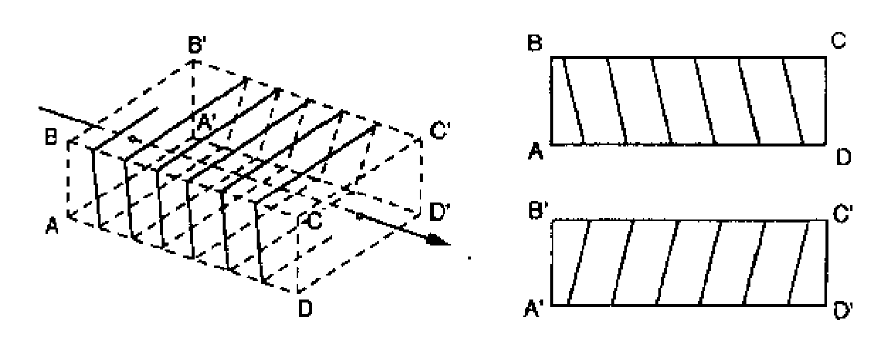


图1-41　围绕螺位错的位移场

在明场像中的位错线实际上不是位错所在位置，而是稍为离开一点。我们称之为像侧。

如果在上述的直观考虑中我们假设完整区是 $s>0$ 的取向，这样像侧将会改变。如果对于同样符号的 s，$\boldsymbol{g}$ 改变为 $-\boldsymbol{g}$，即反射从点阵平面的一侧改变到另一侧，像侧也会改变。同样，当 $\boldsymbol{b}\rightarrow-\boldsymbol{b}$ 时，像侧也会改变。

总之像侧是由 $p=(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b})s$，$(s\neq0)$ 来决定的，它牵涉到三个参数。如果伯格斯矢量是按 FS/RH 惯例定义的(Bilby 等，1955)，当 $p>0$，像在右侧；$p<0$，像在左侧。当使用这个准则时，一定要弄清楚所有三要素都正确地考虑到了。似乎利用上述的直观模型可更方便和更直接地得到结论。

当刃位错的滑移面平行于膜面时会使位错两侧的晶体有一取向差，这可从菊池线的移动测量出来。随着膜厚减小，取向差增大，其量值很大程度上取决于位错在膜的位置。当位错位于膜中心时，取向差最大(Siems 等，1962a，b)。那时 $\theta\simeq b/D$(D 为膜厚)。这一效应产生两部分晶体衬度上的差别。“挠曲”的符号取决于位错的符号(图1-42)。这样可测定位错的符号。在薄的层状结构样品中常可观察到这一效应。

·p. 61·

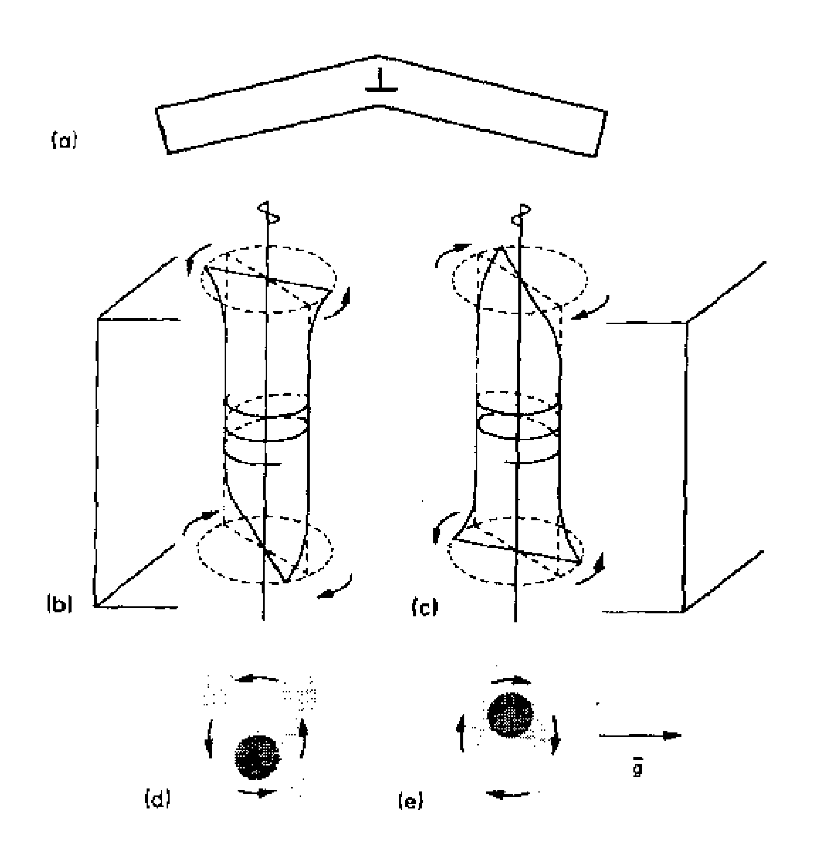


图1-42　位错的表面弛豫效应：(a)刃型位错引起薄膜的挠曲；
(b)、(c)围绕着螺位错与膜面交截处发生的螺旋形表面弛豫；
(d)、(e)在螺位错出入点的黑-白点衬度

位错线平行于电子束也可产生衍射衬度像(Ruedl 等，1962a，b)。对于螺位错，所有位移平行于 $\boldsymbol{b}$，而对于所有起衍射的 $\boldsymbol{g}$ 都有 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=0$。但 Eshelby(1951)曾指出，在位错与上下表面交截时，由于弹性弛豫，平行于螺位错的点阵平行不再是平的，而是稍为成螺旋状扭曲。这种变形产生的像由黑-白点对组成，两点的连线垂直于 $\boldsymbol{g}$。

依据螺位错的符号，表面弛像产生右手或左手的螺旋扭曲，因此点对会是黑-白或白-黑的[图1-42(b—e)]。这种效应可以测定螺位错的符号。图1-43给出这种构型的螺位错像。

·p. 62·

沿 z 轴的刃位错也会引起衍射衬度，这是因为在位错附近局部的面间距产生变化，即 $\boldsymbol{g}$ 在量值与方向都有所改变；同样也会引起局部偏离参量 s 的变化。沿着一平行于位错线的晶柱，其 s 参数保持为常数(即与 z 无关)，但它是 x,y 的函数，所以沿晶柱的透射束和衍射束与晶柱的位置有关，这就产生了像。等 s 值的轮廓或像的等强度线示意于图1-44，它反映了围绕着一个刃位错的应变场的对称性(Mannami，1960，1962)。

照理说其伯格斯矢量平行于电子束的刃位错不会产生衬度，不过这是一个过于简单化的结论，因为刃位错的位移场沿 $\boldsymbol{b}$ 无分量但在垂直滑移面方向却有分量，即在滑移面会局部朝多余半原子面的方向鼓起来(图1-45)。对于靠近位错核心的晶柱，其 s 值与 z 值有关，这也产生衬度(Howie 和 Whelan 1960)。

以这种构型出现的刃位错是位错圈。现在位移场 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})$ 有一分量 $\boldsymbol{R}_{\|}$，按位错圈是空位

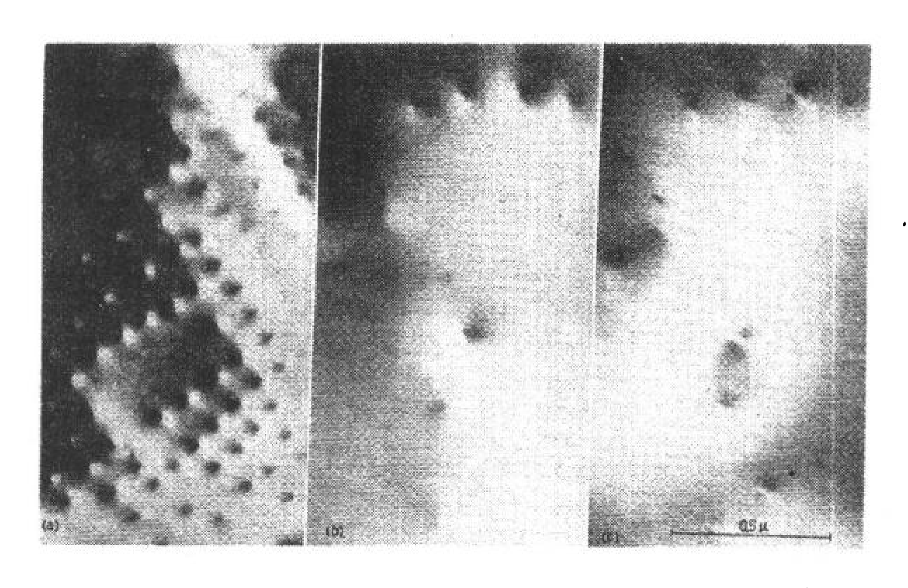


图1-43　从螺位错线顶端看下去的位错像　(a)Pt;(b),(c)铀的氧化物

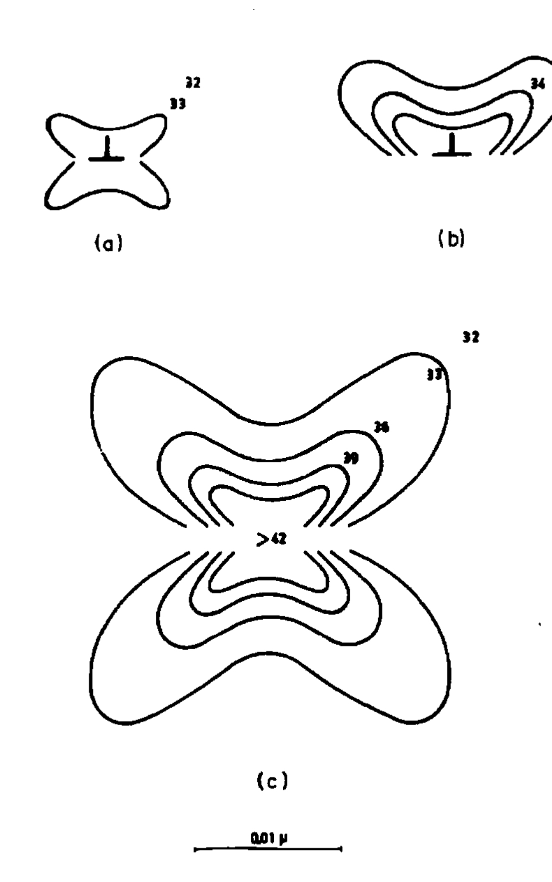


图1-44　围绕一个顶端视刃位错的应变图(Mannami,1960)

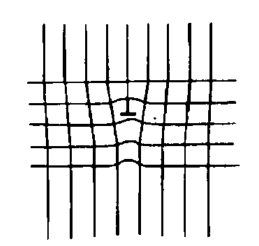


图1-45　围绕刃位错应变场的示意图。注意在位错核心处滑移面的隆起

型还是间隙型这决定它的指向是向心还是离心(图1-46)。

•p. 63•

对于位于膜面的衍射矢$\boldsymbol{g}$与位错圈垂直分量$\boldsymbol{R}_{\perp}$的点积为零,另方面,$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}_{\parallel}$将沿圆周方向有变化,并在同一直径上的相对两小弧段衬度为零,如图1-46的示意及图1-47的实验像所观察到的。联结这两个无衬度弧段的直径垂直于起衍射的$\boldsymbol{g}$,即使$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=0$,圈的其余弧段却呈现衬度。

有些出乎意料的是,有着相同伯格斯矢量的平行位错线不一定呈现同样的衬度。如果它们靠得很近,其中一个通常有较高的衬度(即较黑)(Delavignette 等,1966)。哪一个更黑取决于s和$\boldsymbol{g}$的符号。这是因为两个(或更多)位错应变场叠加的缘故,是叠加后的应变场而非单个位错应变场决定像的性质。这种效应在层错能低的面心立方金属或石墨的部分位错的三重结点处特别明显。基于运动学理论的一个解析解的讨论详细地解释了这些现象(Delavignette 等,1966)。

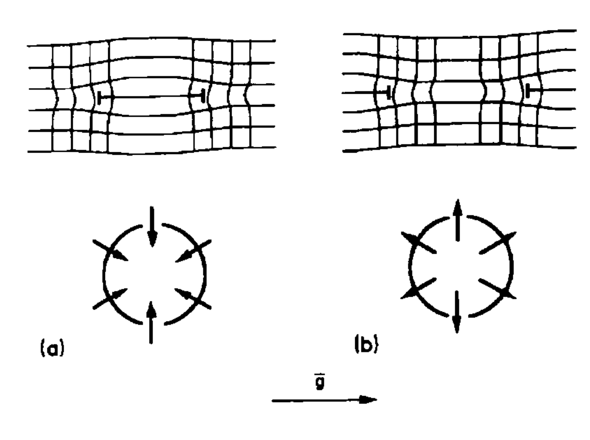


图1-46　位错圈径向应变场的示意图：(a)间隙圈；(b)空位圈。注意无衬度线与起衍射的$\boldsymbol{g}$垂直

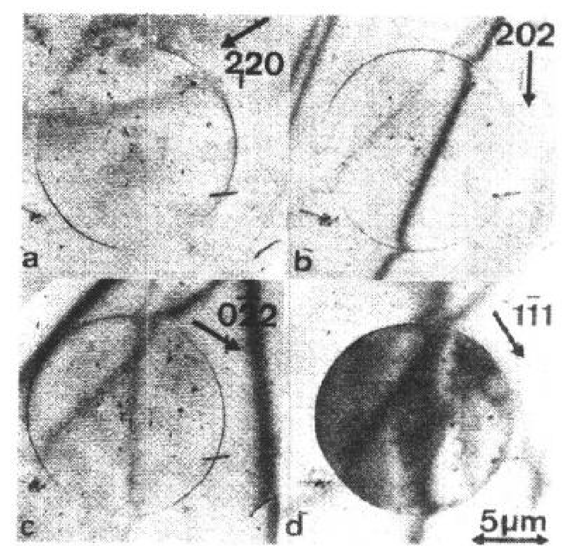


图1-47　硅中 Frank 位错圈。垂直于$\boldsymbol{g}$的无衬度线明显可见。注意到消光轮廓在跨越位错时产生变形

1.6.2　像剖面图：运动学理论

在运动学理论的框架内(Hirsch 等，1956，1960；Whelan，1958－1959)，在方程(1-31)中引入适当的位移场表达式 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})$，沿一系列垂直于位错线并渐次跨越位错线的一排晶柱积分，就可以计算位错的像剖面图。

一根螺位错沿 y 方向排列，在入射表面深 d 处，膜厚为 t(图1-48)。按各向同性的弹性理论，该位错的位移场由方程(1-29)给出；针对此处采用的几何构图写出公式：

$$\varphi = \arctan[(z-d)/x] \tag{1-162}$$

像剖面可对方程(1-31)从0到 t 沿不同 x 点排布的晶柱积分而得。也可以用非初等函数解析地积分，对刃位错也可以这样讨论(Gevers，1962a－c)。不过所有这些结果都是定性的，因为一般说来对运动学理论要求的膜都太厚，加上最好的衬度是在小的 s 值得到的，而这时运动学理论又失效了。

·p. 64·

1.6.3　像剖面图：动力学理论

按照包括反常吸收的动力学理论，方程组(1-135)与(1-136)中 s_g 必须用 $s_{eff}=s_g+(d\alpha/dz)$置换，还须引入 α 的适当表达式。从图1-48中可得：

$$\alpha = (\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b})\arctan[(z-d)/x] \tag{1-163}$$

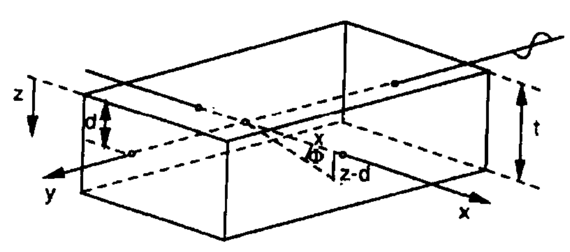


图1-48　为计算像剖面图所用的螺位错的几何配置，符号的意义见正文

对于螺位错，$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=n$ 称为像的级；在全位错的情况下，伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 是点阵矢，$\boldsymbol{g}$ 是倒易点阵矢，所以两者相乘自然是整数。在大多数情况下，难以得到解析解，对于典型的位错构型已得到数值解的结果(Howie 和 Whelan，1961，1962；Hirsch 等，1962；Whelan 和 Hirsch，1957，Whelan，1978)。

如果位错线与膜面倾斜，方程(1-163)中的参数 d 成为新的变量，而剖面强度也必须对一套 d 值进行计算。基于(1-135)和(1-136)方程组的线性相关性质，已经发展出快捷的方法来得到许多位错像剖面图，如图1-49所示的将计算得到的强度用二维浓淡点图打印出来与实验像相对照，或者把模拟像在一个显示器上显示出来。有关数值计算的描述请参看 Humble(1978)和 Head(1967)。

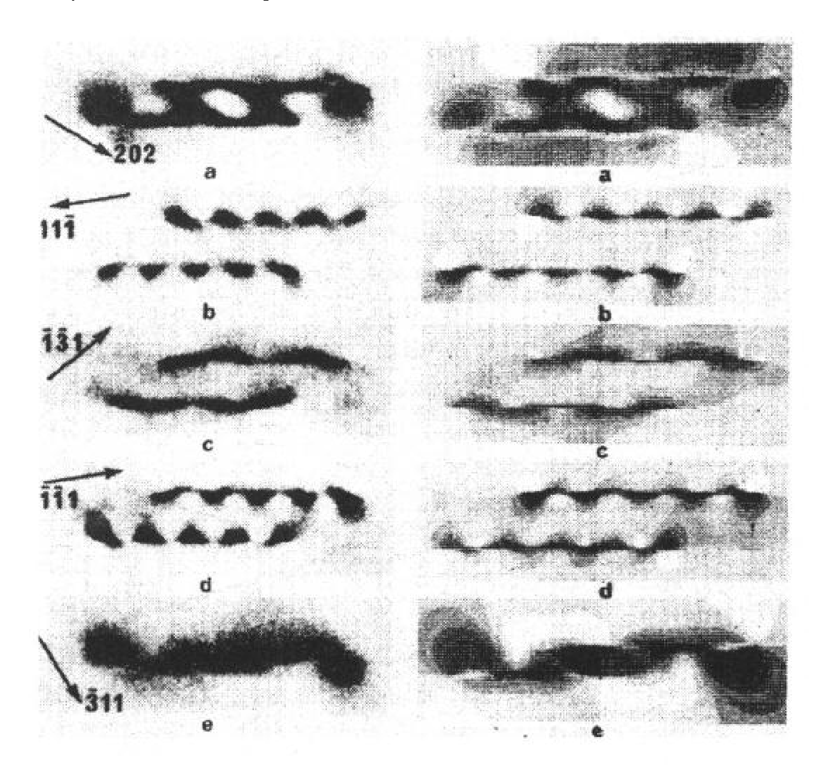


图1-49　计算的位错像(右)与实验像(左)对照的例子(Humble，1978)

下面简述数值计算的主要结果，这对于解释实验像是很有用的。

•p. 65•

1.6.3.1　螺位错像

螺位错线平行于膜面，在膜中央，且 $n=1$和 $s=0$的明场与暗场像都给出单一的黑线，座落在十分靠近位错位置的地方，这显然与基于运动学理论的直观解释关于明、暗场像互补的结论相矛盾的。明、暗场像相似而非互补的性质是厚晶体反常吸收的效应($t=5-10t_g$)。峰宽具有0.3－0.4t_g 的量级。在 $s\neq0$和 s 值较大的情况下，像的峰位离开位错的真实位置，离开的程度与其深度及 s 的符号都有关系。像移动的走向和1.6.1节在明场像用直观模型作解释的相一致。

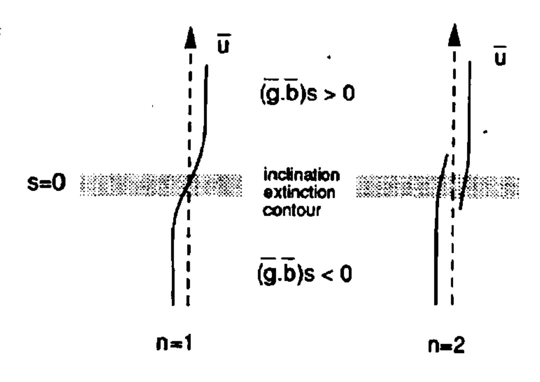


图1-50　位错像在跨越弯曲消光轮廓时的行为：(a)$n=1$；(b)$n=2$

当位错线跨越弯曲消光轮廓时 s 改变符

号。$n=1$的位错像在横过弯曲消光轮廓时将会从位错真实位置的一边变到另一边去，如图1-50所示。在 $s=0$和 s 很小的地方，像移动与深度 d 有关，并且在靠近表面时，像侧每隔 $(1/2)t_g$ 深度要改变一次，而在厚膜（$\sim 8-10t_g$）的中央位置，像的移动是很小的（图1-51）。

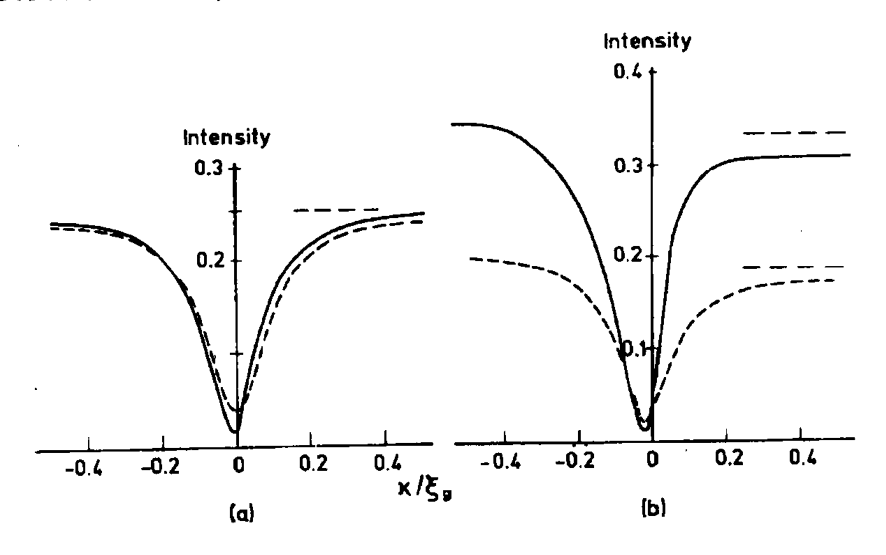


图1-51 在膜厚为 $t=8t_g$，$n=1$，$\tau_g/t_g=10$情况下螺位错计算像剖面：(a)$s=0$；(b)$st_g=0.3$。实线代表明场像，虚线代表暗场像(Howie 和 Whelan，1961，1962)

这样，厚膜中的倾斜位错会在靠近表面处显示出“摆动或交替的衬度”(b)，而在膜的中心却不会(a)(图1-52)。作为反常吸收的结果，在入射表面处的明、暗场像的摆动是同相位的，而在出射表面则是反相位的。这效应可用于测定哪一端的位错像是靠近哪一个膜面，因为摆动周期与等效消光距离是一样的，所以这样的像也可以用来

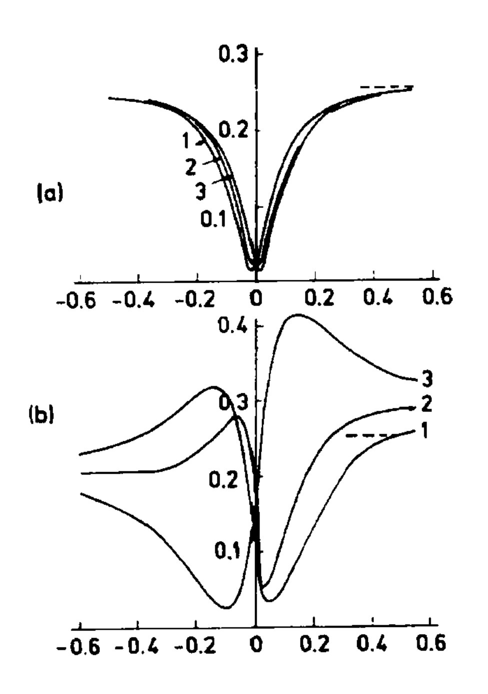


图1-52 $s=0$，$n=1$，$t=8t_g$，$\tau_g=10t_g$ 情况下平行于膜面的螺位错计算明场像。(a)曲线1，2，3对应于 $d=4, 4.25, 4.50t_g$；(b)曲线1，2，3对应于 $d=7.25, 7.50, 7.75t_g$(Howie 和 Whelan，1961，1962)

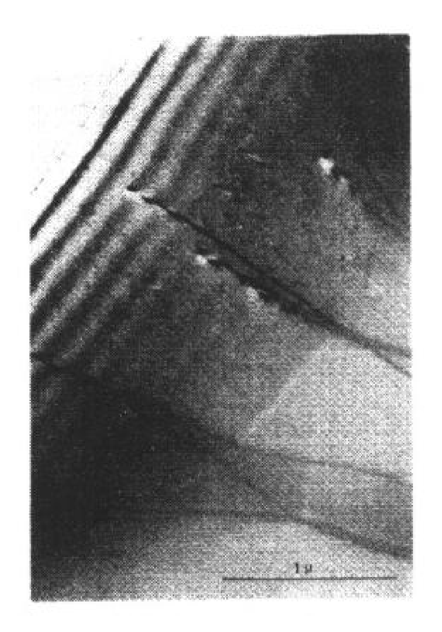


图1-53 SnS_2层状晶体膜的楔形边上靠近表面的位错摆动衬度

测定膜厚。

·p. 66·

在图1-53中，SnS_2层状晶体膜的楔形边上位错显示出明显的 z 字形衬度。在图的右下部，膜厚均匀，位错是单线衬度。厚度消光轮廓与位错衬度的摆动周期间的关系可以直接从楔形边处看出。对于 $s=0$，$n=1$的倾斜螺位错虚线点状像的产生可以这样直观地解释：通过位错核心的晶柱，其上下部在核心处发生 $n\pi$ 的相位跃变。沿着这些晶柱，$n=1$的位错跟 $\alpha=\pi$ 的倾斜层错都会发生同样的强度变化。位错像中心部分于是以 t_g 为周期产生了强度起伏。

考虑投影位错线的左右两边晶柱，也可把上面的考虑推广开来（图1-54）。晶柱在位错核心水平发生的相位变化与晶柱到位错线的距离有关，会从左边极远的0到右边极远的2π。在靠近位错投影处的某一个位置，假定在左边的相位变化为$2\pi/3$而在右边为$-2\pi/3$（以2π 为模，则$4\pi/3=-2\pi/3$）。对于这一对晶柱，用 $\alpha=\pm 2\pi/3$的层错条纹剖面图的解析表达式可定性地解释位错衬度。在明场像中沿着一条在位错左边的线的强度剖面，由于 α 符号改变，使像的衬度发生交替，原先在左边的黑线会跑到右边去。

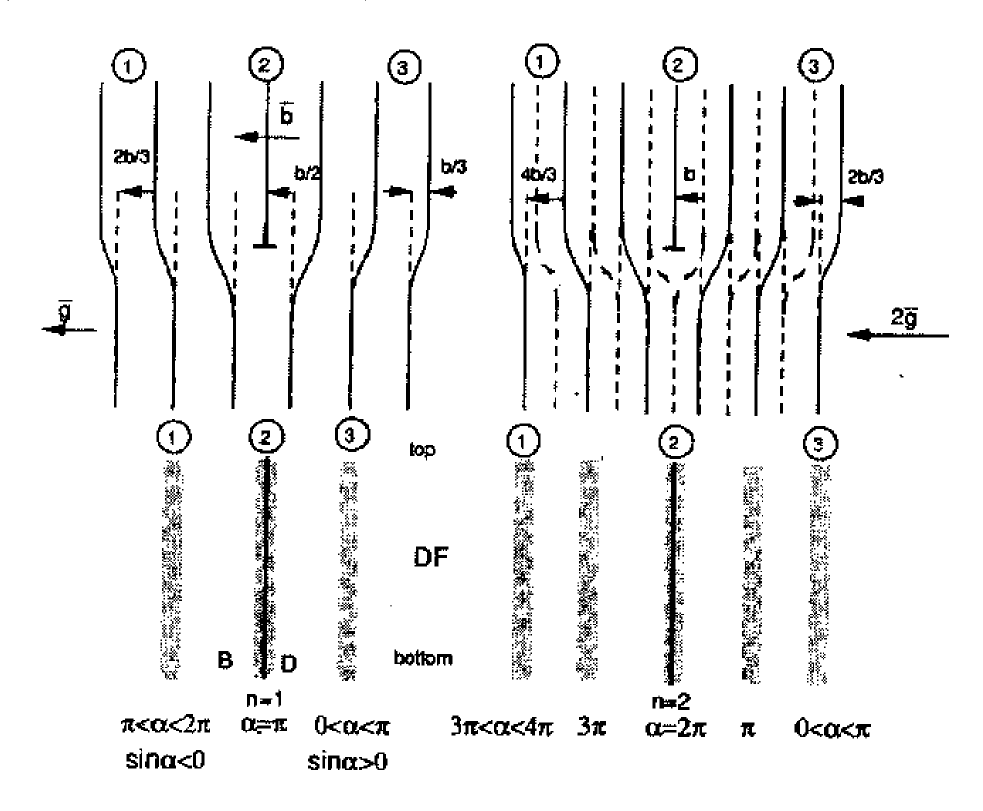


图1-54 应用层错像剖面与相应有效 α 值的关系来讨论位错衬度的模型。左边 $n=1$；右边 $n=2$

·p. 67·

这种点虚线或交替衬度在何种厚度会出现取决于膜的总厚度(Howie 和 Whelan，1961，1962)。例如在 $t=3t_g$，$s=0$和 $\tau_g=10t_g$ 的膜中明场像是点虚线而暗场像是交替型，而在 $t=3.5t_g$ 时，情况正好相反。

对于 $n=2$和 $s=0$的情况，像包括两个黑峰，分别在位错真实位置的两侧。两峰的强度

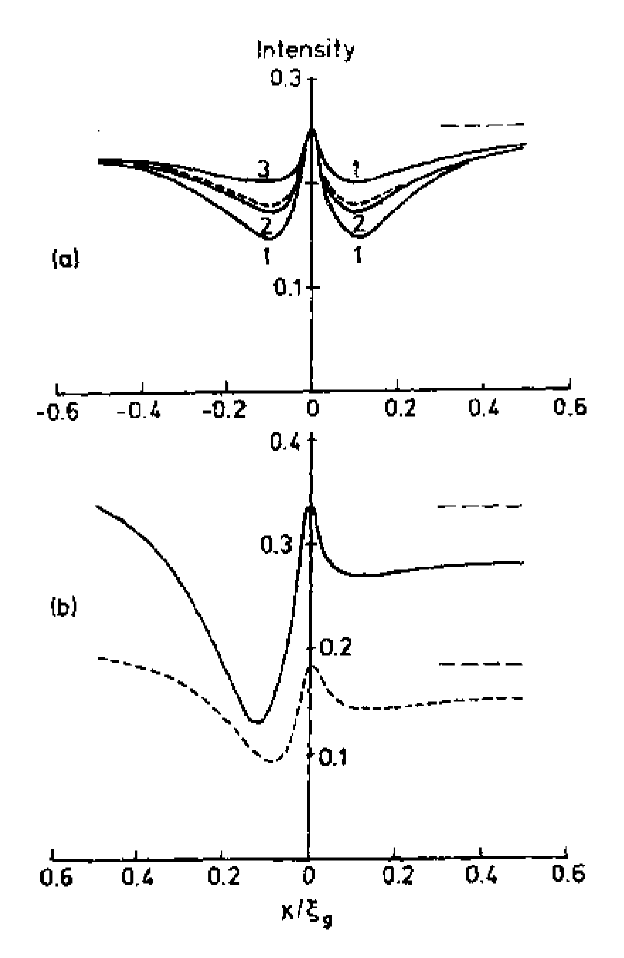


图1-55　$n=2$，$t=8t_g$ 的螺位错像剖面图：(a) $s=0$；(b) $st_g=0.3$。剖面1，2，3分别对应 $d=4, 4.25, 4.50t_g$。实线为明场，虚线为暗场像；水平的虚线代表完整晶体的平均强度(Howie 和 Whelan，1961，1962)

不同，其相对强度随膜的深度以 t_g 为周期变化。图1-55a 用曲线展示了这种形貌：即倾斜位错像是 z 字形的、摇摆的。如果 $s \neq 0$，两个峰变得很不对称(图1-55b)。不对称的形式与 s 的符号有关。实际上除了在 $s \simeq 0$处有双线，其余地方常常只看到一条黑线。$n=2$的位错像在跨越弯曲消光轮廓时，其行为如图1-50所示意的那样。因此像在消光轮廓处的特征有助于决定位错的性质。在伯格斯矢量方向已知的情况下，从它在起衍射的矢量$\boldsymbol{g}$ 的投影可以反推伯格斯矢量的长度。注意到 $n=2$时中央的亮峰在每种情况下都等于完整区的强度，这可以理解为通过位错核心的晶柱在这个水平上的位移是一个点阵矢，所以 $\alpha=2\pi$。这样整条晶柱在衍射的行为与完整晶体无异。

对于 $n=1$的情况，我们曾经指出过，对于这样的晶柱在晶体上下部有 $\alpha=\pi$ 的相位差，所以这里像的性质与 $\alpha=\pi$ 的层错条纹性质相近。

1.6.3.2　刃位错与混合位错的像

·p. 68·

混合位错的单位矢 $\boldsymbol{u}$ 平行于膜面，其几何配置如图1-56所示，在各向同性弹性理论中，可写其位移场为(Friedel，1964)：

$$\boldsymbol{R} = \frac{1}{2\pi}\left\{\boldsymbol{b}\varphi + \frac{\boldsymbol{b}_e}{4(1-\nu)}\sin 2\varphi + \left[\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)}\ln|r| + \frac{\cos 2\varphi}{4(1-\nu)}\right](\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{u})\right\} \quad (1\text{-}164)$$

式中 ν 是泊松比($\nu \simeq 1/3$)，$\varphi=\alpha-\gamma$(图1-56)，$\boldsymbol{b}$ 是总伯格斯矢量，$\boldsymbol{b}_e$ 是其刃型分量。对于纯螺位错，$\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{u}=0$，$\boldsymbol{b}_e=0$，上述表达式退化为螺位错的(1-163)式。$\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{u}$ 这一项描述垂直于滑移面的位移场，它位于由 $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{u}$ 两矢量所决定的平面上，与膜面成 γ 角。参数 $p=(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}_e)/n$ 描述位错刃型分量的大小：$p=0$对应螺位错，而 $p=1$是纯刃位错。

对滑移面平行于膜面($\gamma=0$)，$n=1$，$s=0$，$t=8t_g$，$d=4t_g$(即位错处于膜中央)及 p 取不同值的混合位错像进行计算的结果表明，纯刃位错比纯螺位错的像宽。$p=-1/2$的像最窄，$p=1/2$即45°混合位错的像最宽。总宽度变化从 0.3－0.8t_g (图1-57) (Whelan，1978)。刃位错即使$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=0$也会由于滑移面

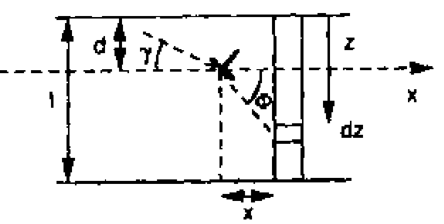


图1-56　表示刃位错一般取向时描述位移场各符号的几何含意

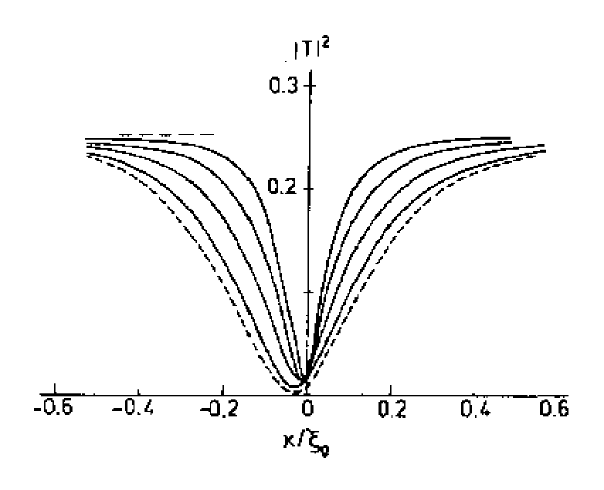


图1-57 不同 p 值的混合位错计算像按宽度增大的顺序，p 值依次为 −0.5,0,0.5和1。其它参数为 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=1$，$t=8t_g$，$d/t_g=4$，$s=0$，$\tau_g=10t_g$。最宽曲线对应于 $p=1$，$\tan\gamma=1$(Howie 和 Whelan，1961)

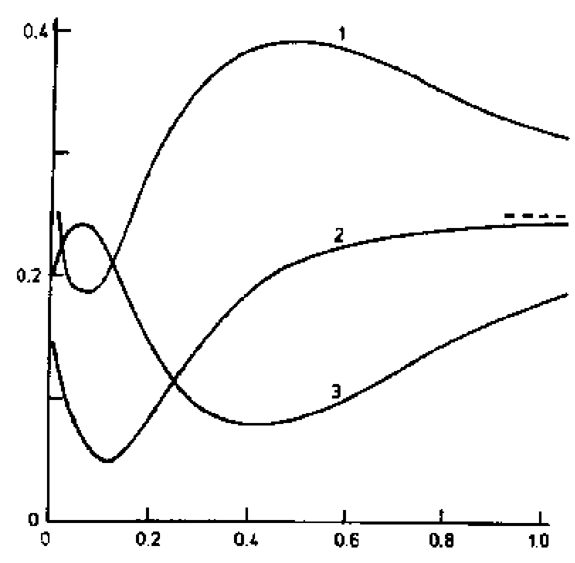


图1-58 伯格斯矢量垂直于、位错线平行于膜面的刃位错的像剖面图。$t=8t_g$，$\tau_g=10t_g$（标号1,2,3表示从上到下）。曲线(1) $d/t_g=7.75$，$m=1/4$；曲线(2) $d/t_g=4.00$，$m=1/4$；曲线(3) $d/t_g=7.75$，$m=-1/4$；$m=(1-2\nu)/4(1-\nu)$（ν：泊松比）(Howie 和 Whelan，1961，1962)

的鼓起而产生衬度，因为位移表达式中有 $\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{u}$ 这一项。当 Frank 棱柱圈位于膜面且起衍射矢量平行于位错圈面时就会出现这种情况。只有$(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{u})\cdot\boldsymbol{g}=0$，即 $\boldsymbol{u}$ 平行于$\boldsymbol{g}$ 时才会全部消光。一个封闭的 Frank 位错圈除了那些位错平行于$\boldsymbol{g}$ 矢量的片段之外都应有衬度，也就是说有一条垂直于 g 的无衬度线(图1-47)。Frank 位错圈的伯格斯矢量垂直于位错圈，所以无衬度线对平行于圈面的所有$\boldsymbol{g}$ 都会出现。如果圈的伯格斯矢量有倾斜，平行于圈面的$\boldsymbol{g}$ 只有一支(及其负号衍射矢)会产生无衬度线。换言之，如果位错圈对于位于位错圈的$\boldsymbol{g}$ 无一显示无衬度线，则该圈不是 Frank 圈。这对于判断位错圈的性质是有用的。

•p. 69•

在方程(1-163)中 x 的符号改变也改变 φ 的符号，但在(1-164)式中，位移场的 $\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{u}$ 项是通过 $\cos2\varphi$ 与 x 联系的。而前者是 φ 的偶函数，这一项中的 $\ln|r|$ 也与 x 有关，但前者也是偶函数，因此像剖面是关于 x 对称的。

从图1-58的计算像可见在一定的 d 值像会出现双峰。

1.6.3.3 部分位错

这类位错的伯格斯矢量不是点阵矢，因此$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}$ 不一定是整数。在面心立方结构的 Schockley 部分位错，$\boldsymbol{b}=(1/6)[\bar{2}11]$，$n=(1/6)[-2h+k+l]$，$n$ 是1/3的倍数。

部分位错构成层错的边界，其线像分开了两个区，即层错区与完整区，两者的亮度一般是不同的。对 $n=\pm1/3$；$\pm2/3$；$\pm4/3$计算像示于图1-59。对 $n=\pm1/3$的像几乎不可见，是宽而弱的亮线，亮度水平从层错区连续过渡到完整区。$n=\pm2/3$的像是暗线，但可见度仍低。$n=\pm4/3$的像如同通常的位错像。Frank 部分位错的衬度特征如1.6.3.2所述的位错圈一样。

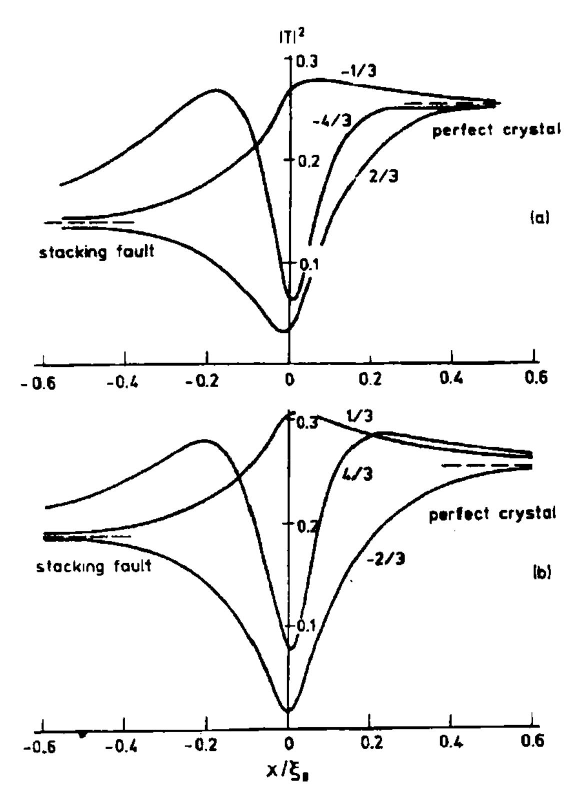


图1-59 部分位错的计算像剖面图(a) $t=6t_g$，$s=0,\tau_g=10t_g,d=1.7t_g$；(b) $t=6t_g,s=0,\tau_g=10t_g,d=1.2t_g$。曲线上的分数表示 n 值(Howie 和 Whelan,1961, 1962)

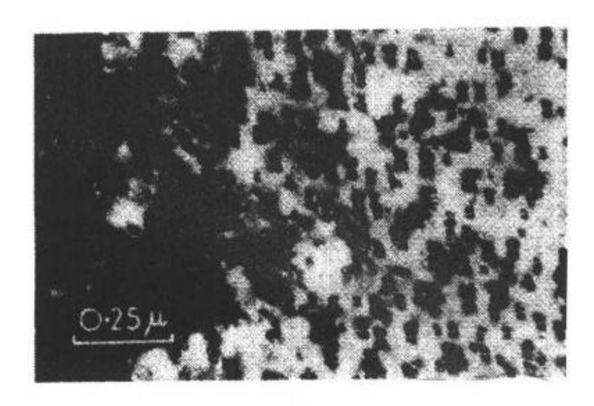


图1-60 钴在铜钴合金中的球形沉淀。像由两片叶组成，中间由一条垂直于$\boldsymbol{g}$的无衬度线分开(Ashby 和 Brown,1963)

·p.70·

1.6.3.4 小缺陷

一般说来像的对称性直接取决于位移场的对称性及考虑到反常吸收后的衍射对称性。

例如当弹性与基体有别的球形夹杂处于各向同性的环境中，就会产生径向对称的位移场 $\boldsymbol{R}=\varepsilon r_0^3\boldsymbol{r}/r^3$，$r_0$是夹杂的半径，$r\geqslant r_0$。在沉淀内部，$\boldsymbol{R}=\varepsilon\boldsymbol{r}$。对于各向同性的基体，$\varepsilon=(2/3)\delta$，$\delta$是沉淀与基体点阵之间的错配。它的像有如棱柱位错圈那样有一条无衬度线，这是与$\boldsymbol{g}$垂直的$\boldsymbol{R}$的点的几何轨迹(图1-60)。像由被无衬度线分隔开的两叶所组成，其明场像是对称的，但暗场像中的线是反对称的。在较厚膜靠近表面的沉淀，根据暗场像的对称性质可从简单的推算得到ε的符号甚至量值。

首先注意到位于近入射面的沉淀的明、暗场像是类似的，而位于近出射面则是接近互补的。上下表面处沉淀的暗场像是类似的，一叶亮，一叶暗。连接从暗叶到亮叶的矢量$\boldsymbol{l}$的相对取向与$\boldsymbol{g}$和ε的符号有关。对于$\varepsilon>0$，这是间隙型，不管沉淀靠近何种表面，$\boldsymbol{g}$矢指向正片的暗叶；对$\varepsilon<0$，即空位型，指向亮叶。更细致的讨论参考 Essmann 和 Wilkens (1964)，Rühle 等(1965)，Rühle(1967)和 Chik 等(1967)。

·p.71·

1.6.3.5 定性像剖面图

知道了缺陷的位移场和起反射的矢量，如果那怕是定性地预言其明暗场像的特征也是很有用的。这种直观的考虑只有对靠近膜的出射表面的缺陷的暗场像才有效。此限制的理由如下：直观的考虑基本上是运动学的，因此仅对非常薄的膜才有效。如果缺陷或缺陷的有关部分是座落在样品的下表面附近，照射到它的入射束虽然是上部晶体完整区产生的动力学衍射的结果，但由于缺陷下部的晶体已十分薄[譬如说$(1/2)t_g$]，所以缺陷的散

射是运动学的。我们将要进行讨论的运动学像基本上由散射束构成，事实上就是暗场像。

缺陷在晶柱上下部引入的相位移动为 α，让我们考察 $\sin\alpha>0$和 $\sin\alpha<0$两处晶柱的情况。参照厚膜层错的像剖面图的对称性质，可以知道哪里显亮衬度，哪里是暗衬度。当然像的细节，尤其对处于腹中心的缺陷像不能用这种方法讨论，但对上述范围的初步分析还是很有用的。

一个简单的原理可用于缺陷像的定性讨论。在晶柱下表面的散射束强度取决于晶柱的长度和缺陷引入的相位差。即使对于复杂的位移场，也可以从缺陷附近的点阵平面几何或从点积 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}$ 中近似地得出相位差别。下面就来看两个例子：

(i) 球形夹杂

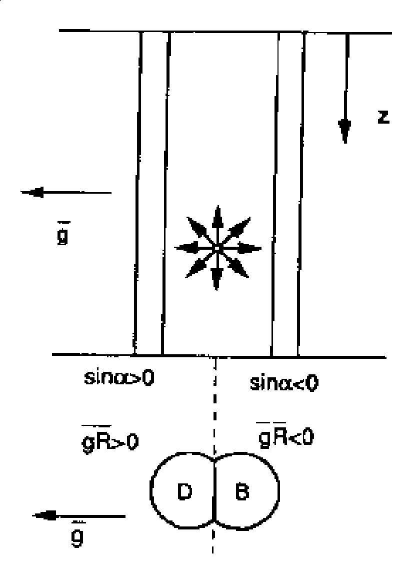


图1-61 球形夹杂像形成的示意图

球形夹杂的球对称位移场如图1-61($\varepsilon>0$)所示。无衬度线其上每一点都遵守 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}=0$，把夹杂的像分为 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}>0$ 和 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}<0$的两个区。既然 $|\boldsymbol{R}|$ 比点阵矢小很多，$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}>0$也就是 $\sin\alpha>0$，反之亦然。从一条晶柱运动学衍射的振幅相位图可以推出 $\sin\alpha$ 的符号

·p. 72·

$$\int_0^{z_0}\exp[2\pi i(sz+\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R})]dz$$

如果 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}$ 在沿着整条晶柱的 z 都是正的，那么晶柱上下部有一净正且小于 π 的相位差，因此 $\sin\alpha>0$。最大的相位移动发生在夹杂处。晶柱下表面的衬度与具有等效相位移动 α_{eff}的层错像有相同性质。α_{eff}的值随离开缺陷的距离而减小。利用较厚膜层错条纹的对称性质可导出这类缺陷暗场像的性质。层错条纹暗场像在 $\sin\alpha>0$时最外纹是暗的，因此下表面处夹杂的像中，$\boldsymbol{g}$ 指向暗叶，这与动力学计算结果相符(Wilkens, 1978)。这模型也解释了明暗叶随深度位置而衬度周期交替的现象。

(ii) 倾斜刃位错

倾斜位错的位移场效应可以用一套窄条层错平行于位错线但渐次座落在不同水平来近似(图1-54)。

层错条宽度为晶柱大小。其中相位移动突变于层错面(即位错核)，并认为是常数。从运动学近似的表达式可以推出等效的 α_{eff}

$$\int_{-z_1}^{z_2}\exp[i\alpha(z)]\exp(2\pi is_g z)dz=\int_{-z_1}^{0}\exp(2\pi is_g z)dz+\exp(i\alpha_{eff})\int_0^{z_2}\exp(2\pi is_g z)dz$$

几何的考虑可对几个特殊点找出等效相位移动 α_{eff}，使人们对像剖面有一定性的概念。

沿位错线其位移场是不变的。例如对于与位错核相重的层错条，已知的 $\boldsymbol{g}$ 使 $n=1$，有效的 α 为 π；如果 $n=2$，α 为2π。当 $n=1$，层错条靠近位错核，其一边将有$0<\alpha<\pi$(即 $\sin\alpha>0$)，而另一边有 $\pi<\alpha<2\pi$(即 $\sin\alpha<0$)。

·p. 73·

这一条带像剖面特征符合1.5.3节层错分析表达式的结果。对处于不同深度水平的

条，其强度随有效的相位移动而变化，它们给出二维的图，这就是倾斜位错像。等效相位移动 α_{eff}的适用性在于晶柱下表面的强度主要取决于上下部的相位差，而对沿深度相位移动的细节不敏感。位错核心正具有相位变化高度局域化的特征。下面讨论面心立方金属中倾斜刃位错的一个例子(图1-54)。假设$\boldsymbol{g}$和 $\boldsymbol{b}=(1/2)[110]$指向左，且$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}\equiv n=1$；这意味着 $(1/2)(h+k)=1$，起反射的$\boldsymbol{g}$为(200)或(020)。晶柱(2)通过原点，在位错核心处横向位移 $b/2$，$\alpha=2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=\pi$。此处像与 $\alpha=\pi$ 层错像一致。沿晶柱(3)横向位移为$(1/3)b$，$\alpha=2\pi/3$ ($\sin\alpha>0$)，而晶柱(1)的横向位移为$(2/3)b$，$\alpha=4\pi/3\equiv-(2\pi/3)$(模为$2\pi$)(即 $\sin\alpha<0$)。该层错像可认为靠近下表面暗场像亮区在左，暗区在右。在距下表面$(1/2)t_g$ 处亮暗区交替。利用层错条纹的对称性质可推导出靠近其它表面的像及明场像性质。

用$2\boldsymbol{g}$ 作成像衍射矢，$n=2$，参考图1-54。晶柱2的相位移动为2π，位错核心衬度与背底相同。晶柱3横向位移为新面间距的2/3，晶柱为1/3，所以明暗区正好与 $n=1$的情况相反。

1.6.3.6　位错的像侧

从1.6.3.1和1.6.3.2节的动力学像模拟可知，在 s 较大的情况下，明场的位错黑线总在真实位置的一边。无论 $n=1$，$n=2$均如此。而当 $s\simeq0$时，$n=1$与 $n=2$的情况有所不同。

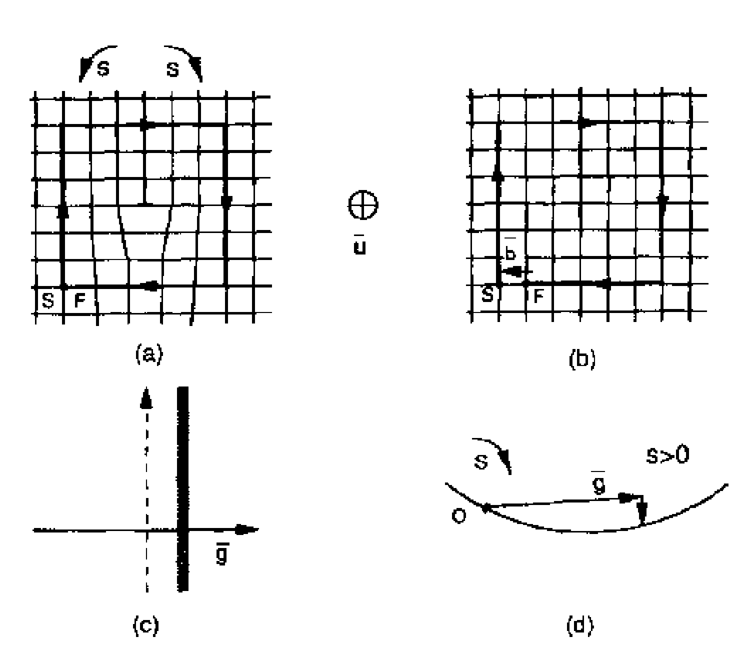


图1-62　用 FS/RH 惯例推导刃型位错像侧的示意图：(a)实际晶体的伯格斯回路；(b)完整晶体中的伯格斯回路；(c)位错线(虚线)与像侧(粗实线)的关系；(d)倒易点阵构图：$s>0$

像侧定义为正片明场像中位错线相对于真实位错位置，可从直观的运动学考虑中正确找到。像总是位于使点阵平面转向更靠近布拉格位置的那一边。从图1-40看这就是 s 的符号。从菊池图可以测定 s 的符号(见1.3.3节)。对于图1-62(a)的刃型位错，其单位矢 $\boldsymbol{u}$ 指入纸面选为正号。伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 按 FS/RH 惯例确定(Bilby 等，1955)。在真实晶体中构造右手闭合的伯格斯回路[图1-62(a)]。在参考的完整晶体中构造相同的回路[图1-62(b)]固，会发现路不能闭合，联结终点到起点 $\boldsymbol{b}=FS$。对于在图1-62的具体情况，$s>0$且$(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b})s<0$；像用实线而实际位错线用虚线表示。可归纳如下规律：当$(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b})s<0$，沿位错线正号方向看去像侧在右边。改变$\boldsymbol{g}$，$\boldsymbol{b}$，$s$ 三参数任一个符号都会改变像侧。要注意在文献中有关这方面的讨论有些混乱，有些作者沿电子束看像，另一些作者则反过来(Paseman 和 Scheerschmidt，1982；Whelan，1978)。$\boldsymbol{u}$ 的符号随两者的视点而变，随之也影响 $p=(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b})s$ 的符号。最直接的方法是用直观的推理。

·p. 74·

1.6.3.7 表征位错

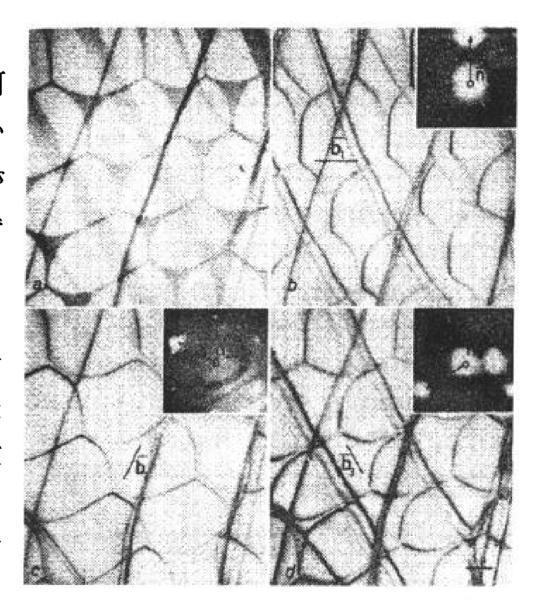


图1-63 石墨的位错网络：用四个不同的衍射条件显示同一区域。网络中所有分支的伯格斯矢量均可从像的消光导出(Delavignette 和 Amelinckx，1962)

对位错线的完全描述包括决定它的核心几何及其伯格斯矢量，即 **b** 的方向、量值及符号。有办法得到上述的全部信息。位错的精确位置可用 s 同号的 $+\boldsymbol{g}$ 与 $-\boldsymbol{g}$ 成像出现正反像侧的中央值得到，或用同一个 $\boldsymbol{g}$ 而取 $+s$ 与 $-s$ 两个像。

伯格斯矢量的方向可以选两个衍射矢量 $\boldsymbol{g}_1$，$\boldsymbol{g}_2$ 都满足 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=0$ 判据，使位错不呈现衬度。伯格斯矢量的方向于是平行于 $\boldsymbol{g}_1\times\boldsymbol{g}_2$。图1-63给出石墨的位错六角网络应用这个方法来测定伯格斯矢量的方向。在这种特殊情况，单一的"消光"已经足够，因为位错已经知道是滑移位错，它们的伯格斯矢量在 c 平面上。膜是用解理撕开的方法制备的，所以膜面也只能是 c 面。用所标出的 $\boldsymbol{g}$ 可依次将三族部分位错消光。注意到三重结点中的部分位错也同时消光，说明它们有着同样的伯格斯矢量。如1.6.1节所讨论的，它们的衬度无疑是不同的。

•p. 75•

只要方向已知，全位错的伯格斯矢量的量值可以确定。选择一个衍射矢使 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=2$，这可以从位错跨越弯曲消光轮廓的衬度效应找出合适的衍射矢来(参看1.6.3.1节)。确定了衍射束的指标，就知道 **b** 在 $\boldsymbol{g}$ 上的投影。根据 **b** 的方向及它在 $\boldsymbol{g}$ 上的投影，**b** 的长度就能计算出来。

最后从像侧决定 **b** 的符号，已知像侧决定 $(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b})s$ 的符号，从菊池图定 s 的符号，从像侧及 s 可定 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}$ 的符号，$\boldsymbol{g}$ 是已知的，所以 **b** 的符号也就能确定下来。

伯格斯矢量符号测定的重要应用例子之一是决定 Frank 圈是空位型还是间隙型的，即 **b** 是 +(1/3)[111]还是 −(1/3)[111](Edmondson，1963；Grovers 和 Kelly，1961，1963；

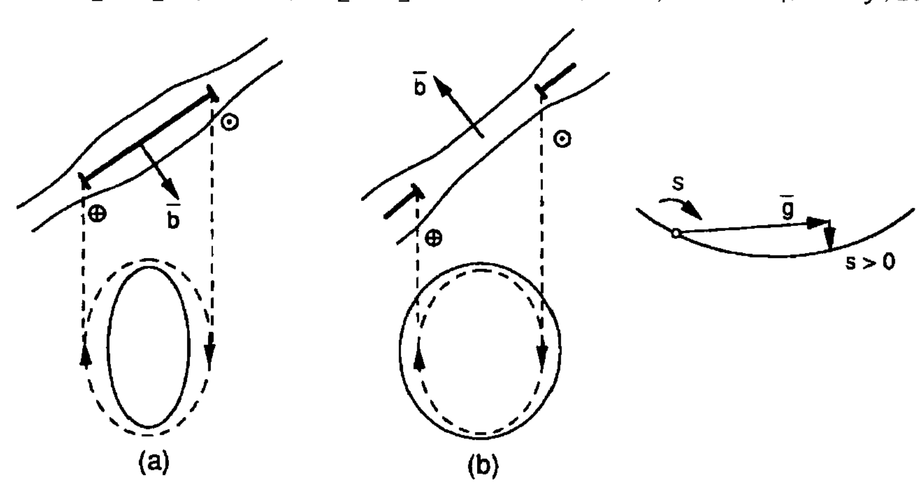


图1-64 位错圈及其像的相对位置

Ruedl 等，1962a，b)。应用上述关系测定圈的像侧见图1-64。根据$(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b})s$的符号，像或在圈内，或在圈外。对于空位型或间隙型，$\boldsymbol{b}$符号不同，即使$\boldsymbol{g}$，s一样，像侧也会不同。为分析位错圈的性质所需实验已在图1-65中给出。

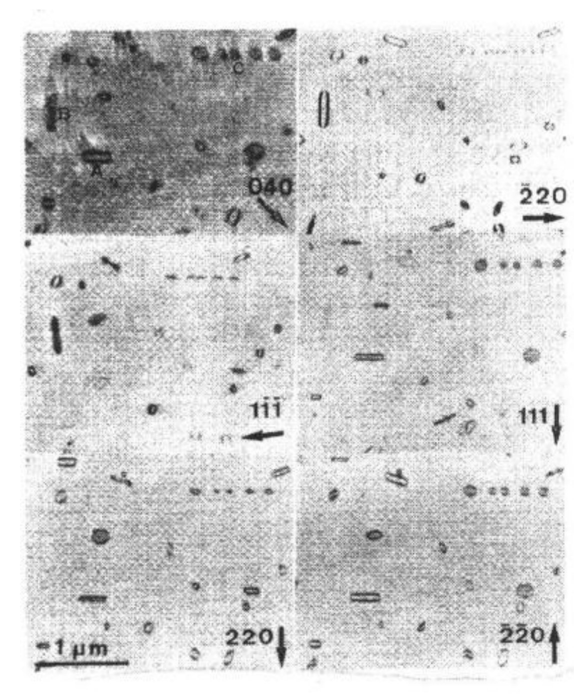


图1-65　硅中间隙位错圈的衬度实验。当改变$\boldsymbol{g}$到$-\boldsymbol{g}$时像的变化

此方法的应用所遇困难是需要知道倾斜圈的指向。如果圈平行于膜面，把样品贴在已知坡度的楔形上可知圈的倾斜指向。但这一方法并非总是可行的。

假定圈的指向如图1-64所示，$\boldsymbol{g}$，s亦已定义，则空位圈的像在外而间隙圈像在内。通过倾转样品改变s的符号，并观测像侧可以区分开圈的两种类型。

·p. 76·

同样原理的另一应用包括倾转样品从$s>0$经过严格的布拉格位置到$s<0$。间隙圈的像会变大。首先因为投影像增大，其次由于$s>0$像在圈内而$s<0$像在圈外。空位型的像在$s>0$阶段会因几何效应渐渐变大，而在$s=0$之后像侧改变，像一下子变小。这类实验要求在开始时位错圈处于比较陡的倾斜位置。也可从利用不对称的像衬度，这时 Frank 位错圈靠近表面，有一条无衬度线把圈分割为明暗两叶(1.6.3.4节)。由于反常吸收效应使在顶底表面的圈的暗场像有同样的不对称性。如果衍射矢$\boldsymbol{g}$平行于$\boldsymbol{b}$且从像的明叶指向暗叶，则圈是间隙型的；若$\boldsymbol{g}$从暗指向明叶，圈是空位型的。其前提是圈必须靠近表面[在$(1/2)t_g$之内]。

1.6.3.8　*弱束法*

从实验中发现当起反射的偏离参数增大时暗场位错像会变窄(Cockayne 等，1967，1971)。不过像衬度也降低了，要记录像就得延长曝光时间。像形成的弱束法系统地探讨这种锐化效应。从(1-53)式可以看出，s增加使有效的消光距离变短，从而像较窄。

这方法对研究位错精细结构特别有用，例如与窄层错结相连的平行部分位错的分解。这种构型是测量层错能的几种直接方法之一，这需要精确测量位错分开的间距，因此需要锐而且精确定位的位错像。

弱束法要将高级反射$3\boldsymbol{g}$或$4\boldsymbol{g}$带到严格布拉格位置，选择$\boldsymbol{g}$作暗场像。也可以激发一个低级反射，如$\boldsymbol{g}$或$2\boldsymbol{g}$，而用$-\boldsymbol{g}$成像(图1-66)。在100kV 电子的情况下，偏离参数s取0.2nm^{-1}就能较好地照顾像的锐度与曝光时间。上述衍射几何对大多数点阵常数在～4 Å的晶体都能满足。为得到正确的样品取向和测定s值，利用(1-7)式从菊池图作推算是很有帮助的。

·p. 77·

弱束像中层错条纹的深度周期随s的增加而显著减小[从(1-53)式可见，在运动学范

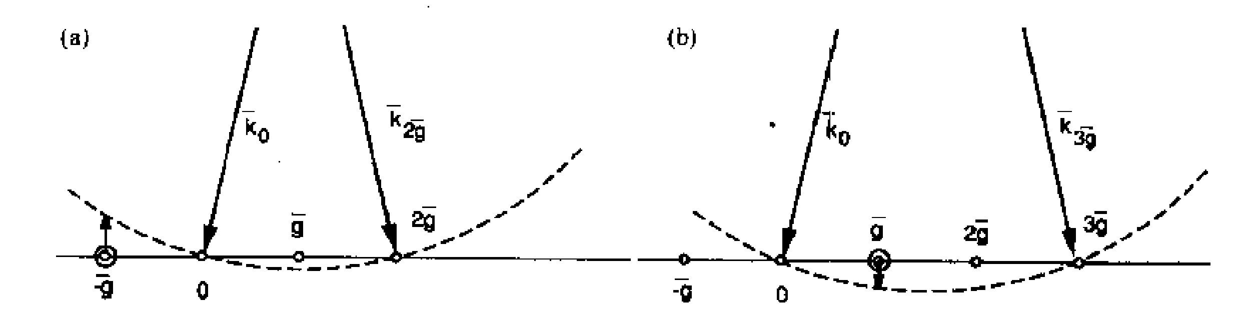


图1-66 弱束衍射条件：(a)$2\boldsymbol{g}$ 的 $s=0$，用 $-\boldsymbol{g}$ 成像；(b)$3\boldsymbol{g}$ 的 $s=0$，用 $\boldsymbol{g}$ 成像

围内这个周期近似为$1/s_g$]。对于有序合金的反相畴，其超点阵反射的消光距离比膜厚还大，它的弱束像仍呈现条纹图案。下面半定性地讨论刃位错的弱束像。

靠近位错核心的晶柱由三部分组成(De Ridder 和 Amelinckx，1971)。中心片为位错核心，这个区的点阵平面比之其它两部分完整区的平面有所倾斜(图1-67)。其中还有这样的部分，它的偏离参数比完整区小得多。散射强度主要来自这一区域，在暗背景上产生亮峰。

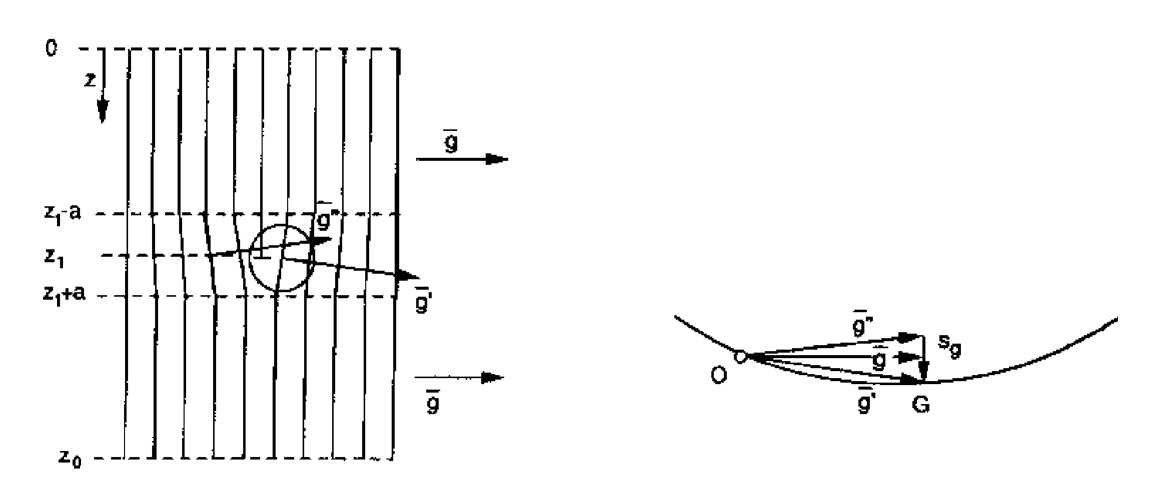


图1-67 用于讨论刃位错弱束像形成的模型

运动学理论给出描述像的峰位与峰宽的近似表达式。在 x 处晶柱的散射振幅比例于运动学积分

$$A = \int_0^{z_0} \exp\{2\pi i[s_g z + \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}(x,z)]\}\mathrm{d}z \tag{1-165}$$

·p. 78·

式中，$s_g z$ 是晶柱内深度为 z 的散射元 $\mathrm{d}z$ 的相位，$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}$ 是该深度位错位移场 $\boldsymbol{R}$ 所引入的附加相位。按晶柱深度可把积分写作三部分：

$$A = \int_0^{z_1-a} \exp(2\pi i s_g z)\mathrm{d}z + \int_{z_1-a}^{z_1+a} \exp[2\pi i(s_g z + \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R})]\mathrm{d}z + \int_{z_1+a}^{z_0} \exp(2\pi i s_g z)\mathrm{d}z \tag{1-166}$$

第一、三部分是完整区，由于 s 是大的这两部分的贡献是小的。它们也不依缺陷的存在而改变。

在复数平面的振幅周相图中，第一、三部积分表现为半径为$1/s_g$ 的小圆的弧段。它们

由一个半径大得多的弧段联结(图1-68)：半径$1/s_{eff}$，s_{eff}是位错核心处局部的 s 值。晶柱总的散射振幅约略等于两小圆中心联线的长度，这是(1-166)式中第二部分积分的很好近似。

radius $1/s_{eff.}$

$1/s_g$ $1/s_g$

C_1 O C_2

图1-68 弱束像形成的振幅周相图示意

位移函数 $R(x,y)$可在 $z=z_1$附近作 Taylor 展开

$$\boldsymbol{R}=\boldsymbol{R}(z_1)+(z-z_1)\left(\frac{\partial\boldsymbol{R}}{\partial z}\right)_{z_1}+\frac{1}{2}(z-z_1)^2\left(\frac{\partial^2\boldsymbol{R}}{\partial z^2}\right)_{z_1}+\cdots \qquad (1\text{-}167)$$

对第二部分积分展开取头两项，得

$$\exp\left\{2\pi i\left[R(z_1)-z_1\left(\frac{\partial\boldsymbol{R}}{\partial z}\right)_{z_1}\right]\cdot\boldsymbol{g}\right\}\times\int_{z-a}^{z+a}\exp\left[2\pi i\left(s_g+\boldsymbol{g}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{R}}{\partial z}\right)z\right]dz \qquad (1\text{-}168)$$

积分中指数项为1表达式为极大，即下式要满足：

$$s_g+\boldsymbol{g}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{R}}{\partial z}=0 \qquad (1\text{-}169)$$

这个式子在形变晶体的动力学方程中，作为局部有效偏离参数出现。峰位对应的 x 位置为 x_{max}，同时使 s_{eff}变为零。

显然在 $s_g=0$时振幅周相图退化为联结代表完整晶体两小圆圆心的直线段，即近似等于两圆心的联线。

在(1-169)式中引入刃位错及螺位错的位移场表达式 $R(x,z)$，采用 FS/RH 惯例，可得峰位的 x_{max}

$$x_{max}=-\frac{\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}}{2\pi s_g}\left[1+\frac{K}{2(1-\nu)}\right] \qquad (1\text{-}170)$$

•p. 79•

式中，$K=1$对应刃位错，$K=0$对应螺位错，ν为泊松比。在此式中峰位与膜厚及位错的深度无关。

此式还表明像侧，即 x_{max}的符号取决于$(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b})s_g$的符号。

像的半高宽也可从运动学理论导出，如$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=2$(De Ridder 和 Amelinckx，1971)

$$\Delta x=\frac{0.28}{|s_g|}\left[1+\frac{K}{\varepsilon(1-\nu)}\right]$$

式中，$\nu=1/3$，$|s_g|=0.2\text{nm}^{-1}$。对于刃位错$\Delta x\sim2.5$nm。

$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}$ 的值增加使像的峰位远离位错核心，这也为运动学理论所预期(Hirsch 等，1956)。为了对像位置取得同样的精确度，对于较大的$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}$ 就要较大的$|s_g|$，实际上这限



图1-69 $RuSe_2$位错结弱束像；平行于膜面的位错分解为部分位错

于$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}\leqslant 2$的情况。

图1-69给出 $RuSe_2$位错结弱束像的例子。

1.7 水 纹 图

1.7.1 直观的考虑

由两相似的薄膜以小的取向差叠合组成的电子显微镜样品，当一个平行于膜面的$\boldsymbol{g}$矢被激发时会产生干涉图案。明场像的干涉图是由二次透射束与二次散射束之间的干涉产生的，两者夹角很小。这个角度可从衍射图中的两个衍射斑直接看出。二次透射束是透过第一个膜后又透过第二个膜的电子束，二次散射束与之类似(Pashley 等，1957；Bassett 等，1958)。

这种干涉条纹在若干场合会提供有用的信息，下面讨论其几何特征：图1-70给出两组线族重叠的示意图。线族代表点阵平面，其中一族含有位错。在图(b)中，两族线间距相同但重叠时相交一个小角度；在图(a)中，两族线的方向相同但间距稍有差异。水纹图，或称重叠图案，清楚地显示出位错的放大像。水纹图提供了几何放大，在原子分辨不可能的情况下显得尤为有用。随着原子分辨显微术的发展，水纹图失去某种重要性，但其几何特征仍然有用。

·p. 80·

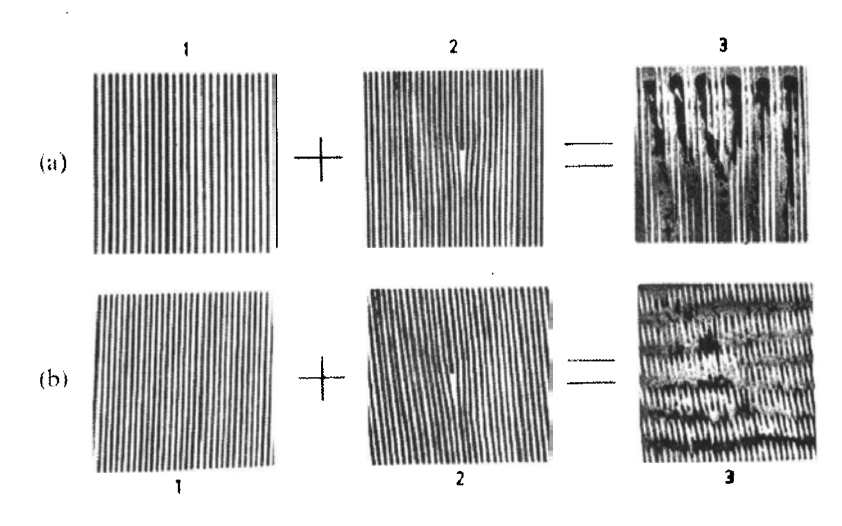


图1-70 两线族重叠形成水纹图，其中一族有多余半根线(模拟位错)。(a)平行水纹图；(b)旋转水纹图

1.7.2 理论考虑

考虑一个"三明治"晶体由两个平面平行的薄片组成。两片之间的位移场为$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$。晶体两部分局部散射波的相位移动是$\alpha=2\pi(\boldsymbol{g}+s)\cdot\boldsymbol{u}\simeq 2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{u}$。该式具有与层错相位移动相同的形式，主要差别在于$\boldsymbol{u}$不是一个常量$\boldsymbol{R}$，而是与$\boldsymbol{r}$有关的。透射波与散射波振幅由(1-132)，(1-133)式给出，相位移动是通过周期性因子$\exp(i\alpha)$引入。不必解这套方程就可以看出等强度点的轨迹(即条纹)是由$\exp(i\alpha)=$常数给出(即$\alpha=$常数$+2\pi k$，k是整数)。

假设$\boldsymbol{r}$是点阵矢，$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}=$整数，对于小的矢量差

$$当\ \Delta \boldsymbol{r}=\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})\ 时，\Delta \boldsymbol{g}\cdot \boldsymbol{r}+\boldsymbol{g}\cdot \Delta \boldsymbol{r}=0 \tag{1-171}$$

所以 $\alpha \equiv 2\pi \boldsymbol{g}\cdot \boldsymbol{u}=-2\pi \Delta \boldsymbol{g}\cdot \boldsymbol{r}$。

假定 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ 是这样的位移场，$\Delta \boldsymbol{g}$ 与 $\boldsymbol{r}$ 无关，这在水纹图是成立的，等强度线由 $\Delta \boldsymbol{g}\cdot \boldsymbol{r}=$ 常数 $+k$（k 是整数）给出。这方程代表了一组垂直于 $\boldsymbol{K}=-\Delta \boldsymbol{g}$ 的平行线，这里 K 可考虑为条纹族的波矢，波长为 $\Lambda=1/K$。

在旋转水纹图的情况下，$K=2g\sin(\theta/2)\simeq g\theta$（对于小的 θ）；或表示为起反射点阵平面面间距 d_g 的形式

$$\Lambda_r=\frac{d_g}{\theta} \tag{1-172}$$

对于小的 θ 值条纹平行于 $\boldsymbol{g}$。

对于平行水纹图，$\Delta \boldsymbol{g}=\boldsymbol{g}_2-\boldsymbol{g}_1$，这里两者是平行的，表示为面间距的形式

$$\Delta g=\frac{1}{d_2}-\frac{1}{d_1}=\frac{d_1-d_2}{d_1 d_2} \tag{1-173}$$

和

$$\Lambda_p=\frac{d_1 d_2}{d_1-d_2} \tag{1-174}$$

条纹垂直于 $\Delta \boldsymbol{g}$，也垂直于 $\boldsymbol{g}_1$，$\boldsymbol{g}_2$。

·p. 81·

如取向差与面间距差同时存在，会出现混合水纹图。总可以把 $\Delta \boldsymbol{g}$ 按 $\boldsymbol{g}$ 的方向分解为两分量：

$$\Delta \boldsymbol{g}=\Delta \boldsymbol{g}_{\parallel}+\Delta \boldsymbol{g}_{\perp}$$

水纹图的条纹始终垂直于 $\Delta \boldsymbol{g}$，它与 $\boldsymbol{g}$ 所成的角 β 可从公式 $\tan\beta=\Delta \boldsymbol{g}_{\perp}/\Delta \boldsymbol{g}_{\parallel}$ 求出。

进一步可得：

$$|\Delta \boldsymbol{g}|^2=|\Delta \boldsymbol{g}_{\perp}|^2+|\Delta \boldsymbol{g}_{\parallel}|^2$$

并有

$$\frac{1}{\Lambda^2}=\frac{1}{\Lambda_{\parallel}^2}+\frac{1}{\Lambda_{\perp}^2} \tag{1-175}$$

混合水纹图的条纹强度变化与层错条纹类似。

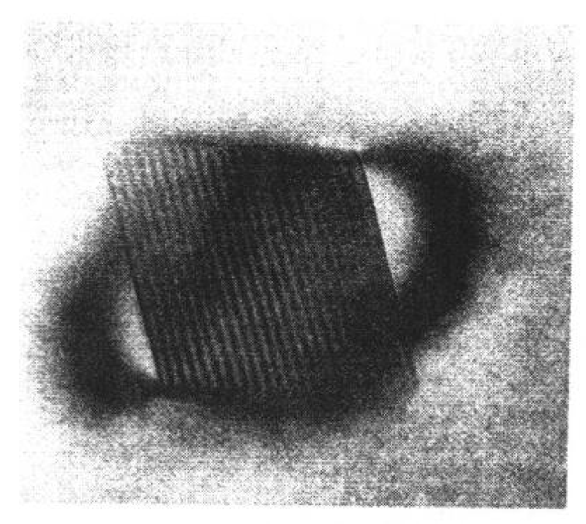
关于水纹图的像剖面分析的定量理论请参看（Gevers，1963a，1963b；Hashimoto 和 Uyeda，1957）。

在讨论共格畴界时 $\Delta \boldsymbol{g}$ 垂直于界面。如果界面垂直于入射束，与水纹图的几何配置类似，但 $\Delta \boldsymbol{g}$ 的投影在界面上无显示，也就看不到水纹图。这类界面的条纹图案有另外来源。倾斜界面显示 δ 条纹的情况已在上面讨论过，条纹垂直于 $\Delta \boldsymbol{g}$ 在膜面的投影（1. 6. 3. 4 节），即垂直于界面与膜面的交线。

如果 $\Delta \boldsymbol{g}$ 与两晶体接触面成任意角度，则 $\Delta \boldsymbol{g}$ 对于界面总有垂直与平行分量，界面像是两类像的复杂混合图案。平行分量给出水纹图状条纹，垂直分量给出 δ 条纹。

平行水纹图的重要应用包括在构成"三明治"晶体之一的点阵参数已知的情况下，测定另一晶体的点阵参数，如从已知基体去验证平片状析出物的结构。图1-71给出金刚石和 voidite 界面的水纹图。图1-72则是碳化硅与硅基体之间的水纹图条纹。

·p. 82·



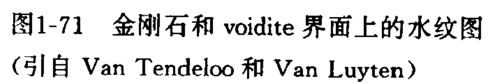


图1-71　金刚石和 voidite 界面上的水纹图（引自 Van Tendeloo 和 Van Luyten）

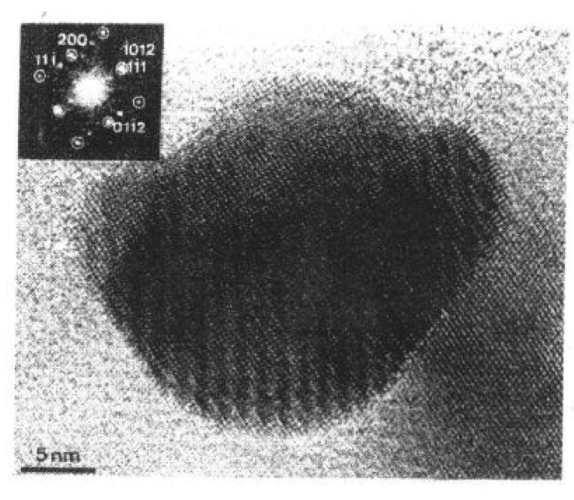


图1-72　重叠在高分辨点阵像上的硅基体与碳化硅颗粒界面上的一维水纹图（引自 De Veirman）

水纹图还用作研究位错的重要工具。水纹条纹的中断揭示出两晶体之一位错的露头点。多余半条纹的数目 N 取决于成像的衍射，即 $N=\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}$。此数与位错特征无关。多余半条纹因此不一定解释为刃位错像。层错边界的部分位错被揭示为分数的多余半条纹，即沿层错的痕迹，水纹图条纹不连续地移动 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}$ 的某一分数，如条纹间距的1/3或2/3。

晶体的表面台阶也可能使水纹图条纹移动。这种变动不仅是台阶高度也是偏离参数的函数，所以与样品的取向也有关系。

如果两个以上的衍射矢被激发，会出现水纹图条纹的交叉网格，它会反映出两个膜的旋转对称。

1.8　双束点阵条纹

1.8.1　理论的考虑

1.4.6节给出过双束情况下的出射表面处波函数为

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \exp(2\pi i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r})[T + S\exp(2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r})] \tag{1-176}$$

上述只考虑了振幅为 T 的透射束和振幅为 S 的衍射束，(1-57)式，(1-58)式分别给出 T 和 S 的表达式。当两支束都允许通过物镜光阑成像，所产生的干涉条纹图案强度分布为 $I=\Psi\Psi^*$，写为

$$I = TT^* + SS^* - 2(TT^*SS^*)^{1/2}\cdot\sin(2\pi gx + \varphi)$$

或

$$I = I_T + I_S - 2(I_T I_S)^{1/2}\sin(2\pi gx + \varphi) \tag{1-177}$$

令正空间中平行于 $\boldsymbol{g}$ 的单位矢为 e_x，即 $gx=(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{e}_z)x$；$\varphi$ 写出为

$$\tan\varphi = \frac{s}{\sigma}\tan(\pi\sigma t) \tag{1-178}$$

(1-177)式代表周期为 $1/g=d_g$，背底为 I_T+I_S 上的正弦条纹。衬度 C 定义为 $C=(I_{max}-$

$I_{min})/(I_{max}+I_{min})$，或写作

$$C=\frac{2(I_T I_S)^{1/2}}{I_T+I_S}$$

在 $I_S=I_T$ 时有最佳衬度，如果 $s_g=0$，在 $t=(1/4)t_g$ 时就是如此。

(1-177)式强度分布在电子显微像中还会受到电子显微镜的影响，因为透镜像差和离焦效应，会在 T 与 S 之间引入附加的相位差 χ。

还有在界面上位移矢 $\boldsymbol{R}$ 也会使 T,S 的相对相位改变$2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}$。所以对于含有平面界面的膜，相位角变为 $\varphi\to\varphi+\chi+2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}$，条纹将会移动。

1.8.2 点阵条纹的性质

•p. 83•

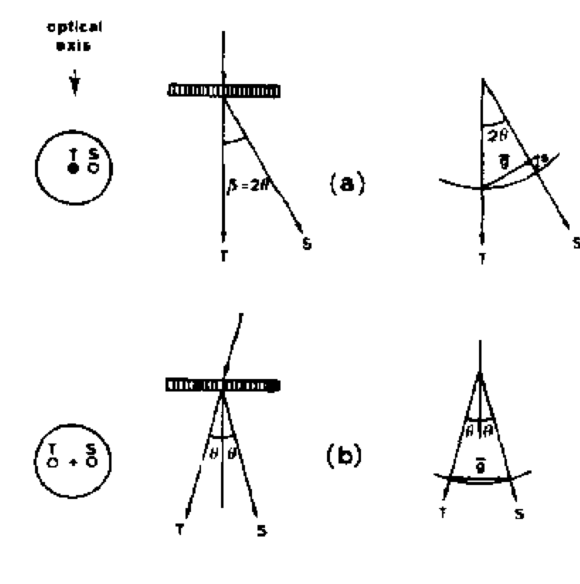
虽然条纹有着$\boldsymbol{g}$相对应的点阵条纹的间距，但还不能说条纹就代表这些点阵平面，因为它的位置不一定对应晶体点阵；条纹的位置依赖于若干因素，尤其是 s[从(1-178)式可以看出]，如果有界面的话，还与$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}$ 有关。当跨越晶体完整区与位移为 $\boldsymbol{R}$ 的层错区的边界时，条纹将会有一个平移，平移量取决于$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}$。点阵条纹可用于测定 $\boldsymbol{R}$。

在 $s=0$(即 $T=T^*$；$S=-S^*$；$\varphi=0$)和无吸收的情况下($I_T+I_S=1$)，表达式(1-177)退化为特别简单的形式，此时有最佳衬度，并可以从中看出点阵条纹的主要性质

$$I=1+\sin\left(2\pi\frac{t}{t_g}\right)\sin(2\pi gx) \tag{1-179}$$

条纹衬度明显是膜厚度的周期函数。楔形晶体的条纹衬度是周期性变化的，每当厚度变化$(1/2)t_g$ 时条纹衬度反转，反转发生在 $t=(1/2)kt_g$ 处，k 为整数。那时条纹衬度消失。在 $s=0$时，楔形晶体的条纹均保持与$\boldsymbol{g}$ 垂直，但如果 $s\neq0$，条纹位置(φ)也是膜厚度的函数，条纹将与点阵平面的方向成一个小角度。

实际上常用图1-73所示意的双束关于光轴等倾斜方法来形成点阵条纹像，使入射束与点阵平面成布拉格角。这时起衍射的$\boldsymbol{g}$ 对应 $s=0$，透射束 T 与衍射束与显微镜的光轴成角度几近相等，所以两束之间由于衍射角差别引起的相位移动 χ 也消失了。这样成像的点阵条纹间距会小于显微镜的点分辨率。



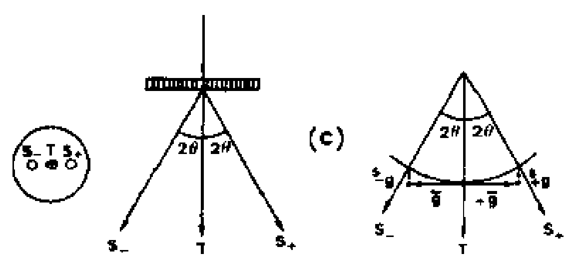


图1-73 点阵条纹成像的不同束构型。(a)双束，垂直入射；(b)双束，倾斜入射；(c)三束对称。每种情况下中间是正空间，右侧是倒易空间，左侧是物镜光阑选择光束成像的示意图

也可以用物镜光阑选择系列反射$-n\boldsymbol{g}$，$\cdots$，$-2\boldsymbol{g}$，$-\boldsymbol{g}$，0，$\boldsymbol{g}$，$2\boldsymbol{g}$，$\cdots$，$n\boldsymbol{g}$ 参与成像，得出一维多束条纹像。下面定性地讨论$-\boldsymbol{g}$，0，$\boldsymbol{g}$ 三束成像的情况。条纹强度剖面写出为：

$$I(x) = I_0 + A\sin(2\pi gx + \varphi_1) + B\sin(4\pi gx + \varphi_2)$$

·p. 84·

式中，A、B，φ_1，φ_2是包括偏离参数、晶体厚度和晶体势场傅里叶系数 V_g 和 V_{-g}的复合表达式。最重要的性质是条纹图案出现二次谐波，主、次条纹交替出现，间距为$(1/2)d_g$。选择适当的欠焦值使两套条纹变成等强度，出现一族间距为$(1/2)d_g$、强度均匀的条纹。

引入更高级反射显然会在条纹剖面图中产生更高次谐波。不共线反射所形成的像是高分辨方法章节中的论题。

关于双束点阵像的综述见 Menter(1956)，Spence(1981)，Hashimoto 等(1961)的文献。

1.9 高分辨电子显微术(HREM)

1.9.1 引言

在1.8节已介绍了由透射束和一支衍射束$\boldsymbol{g}$干涉产生的正弦条纹。这样的点阵条纹只是晶体结构的非常粗糙的像，只有一个傅里叶分量$\boldsymbol{g}$成像了。在简单结构的某些方面这种像无疑是有用的。其成像原理很容易推广到多束成像的情况，即物镜光阑选择衍射斑点的二维阵列，或称晶体的许多傅里叶分量参与成像。这时最终像对透镜系统十分敏感，为此要介绍一下电子光学基本概念。

多束条件下结构像的形成可以从推广在1.8节的考虑来直观地理解，那里强调了电子束的波动性质。另一种强调电子的粒子性的直观图像也是可能的，下面就要讨论它。

只有在特定简单的情况下才能给出像衬度的解析表达式。具体结构的像只能通过计算机模拟才能确定(Cowley 和 Moodie，1957)。

关于高分辨电子显微术的更多信息请参看 Spence(1981)、Van Dyck(1978)和 Amelinckx(1986b)。

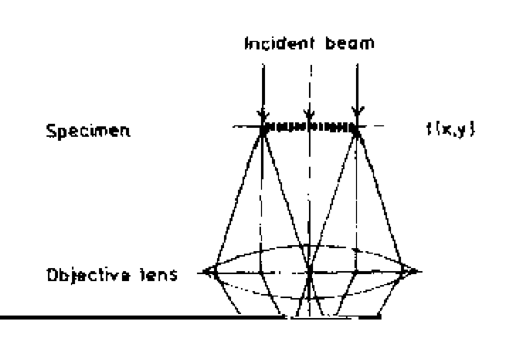
1.9.2 理想显微镜中像的形成

·p. 85·

图1-74给出了理想显微镜中像形成的光路图。假设入射波是振幅为1的平面波，物体可用一个二维透射函数$q(x,y)$来代表。衍射发生在物体中，电子从下表面射出，根据 Huyghens 原理，物体的下表面可看成为球面子波源的平面集合。这些子波相互干涉在晶体的情况产生衍射束，在物镜的后焦面上形成衍射图。该衍射图可用 Fraunhofer 衍射描述，因为透镜的尺度比之电子波长大很多，绝大多数衍射束的近轴性质；总之这是电子波长短(在100kV 只有～0.004nm)导致布拉格角非常小的结果。衍射振幅是$q(x,y)$的傅里叶变换(图1-74)。在物镜后焦面上衍射图作为新的球面波子波源，它们相干涉形成透射函数的放大像。这个像是衍射图的傅里叶变换。由此得出结论，理想显微镜相当于一台计算机实现两次傅里叶变换对物体进行线性放大。不幸的是实际情况比这要复杂。

1.9.3 实际显微镜中像的形成

实际显微镜有若干局限使之与上述的理想成像条件有偏离。



1.9.3.1 球差

几何光学中认为傍轴近似会导致在高斯焦平面上物与像点点对应，在实际磁透镜不再成立。这是因为在表达一个运动电荷受到洛伦兹力的式子中，sinβ(β 是速度 v 在磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 之间的夹角)的值不能再用 β 来

张角为 β_A。另一方面，只选取 β 角小的电子束成像也降低了分辨率。由于入射束角度的限制导致的理论可达到的分辨率称阿贝极限。几何点被漫散成圆盘，半径为

$$\rho_A = 0.61 \frac{\lambda}{\beta_A} \tag{1-183}$$

这意味着物体中两点起码要分开这个距离才能在最终像上观察到分立的两点。物镜光阑同时也决定哪些光束参与成像。

1.9.3.3 离焦

大多数高分辨像自然而然是在看到最好衬度时拍摄的。而在严格高斯焦平面时衬度反而是极小的，被看作是相位体的大多数样品都属这种情况。因此人们通常在某种离开焦平面的条件下工作，以确保最佳衬度和分辨能力。离焦也会引起相位移动，相应漫散盘的半径可从图1-75(b)估计如下：

电子显微镜离焦量为 ε 并保持观察平面不动，即物体放在前焦面附近，结果产生物面有一表观位移 ε[图1-75(b)]。显然

$$\rho_D = \varepsilon\sin\beta \simeq \varepsilon\beta$$

光程差 Δ 为

$$\Delta = \frac{\varepsilon}{\cos\beta} - \varepsilon = \varepsilon\left(\frac{1}{1-\beta^2/2} - 1\right) \simeq \varepsilon\frac{\beta^2}{2}$$

对应相移为

$$\chi_D = 2\pi\frac{\Delta}{\lambda} = \pi\varepsilon\frac{\beta^2}{\lambda} \tag{1-184}$$

$\varepsilon>0$对应于透镜强激励，称过焦；$\varepsilon<0$是透镜弱激励，称欠焦。

1.9.3.4 色差

电子波长 λ 与加速电压 E 在非相对论性的关系式为

$$\lambda = \frac{h}{(2meE)^{1/2}} \tag{1-185}$$

高压不稳定会使电子波长有一范围。

·p.87·

另外，透镜电流的波动 $\Delta I/I$ 引起的像差也有同样的性质。

色差的第三个来源是在样品中产生的非弹性散射，它相当于改变了进入透镜系统电子的能量：$\Delta E/E$。所有三种现象对像形成的总合效应是在物镜焦距为 f 的情况下引起不确定焦距 Δf。由于焦距比例于 EI^{-2}，假定 ΔE 与 ΔI 无关，Δf 写出为

$$\Delta f = C_C\left[\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2\right]^{1/2} \tag{1-186}$$

物空间中漫散盘的半径为

$$\rho_C = \beta\Delta f$$

(1-186)式中常数 C_C 称色差系数。高压与电流的不稳定性可控制在10^{-6}，Δf 通常为10nm，相应 $C_C<10$mm。

1.9.3.5 束发散

由于电子源和聚光镜光阑都有一定大小，入射束有某种发散。高分辨像观察常用强照明条件，照明锥角可达10^{-3}rad。

不相干束发散度对像的影响可描述为在发散圆锥内每一个入射方向所成像的强度叠加(Hibi，1961；Spence，1981)。

1.9.3.6 极限分辨率

除了上面讨论的透镜不完善导致像模糊和相位移动之外，还有另外一些影响像品质的因素，但相比较而言不重要。分辨率也受机械稳定性的影响(如振动、漂移…)。这些影响在很大程度上可从显微镜的设计减小到最低限度，因此不再讨论。

极限分辨率受不可避免的三种因素所制约：有限的光阑、球差及色差。

漫散盘的半径最终可写作

$$\rho = (\rho_A^2 + \rho_S^2 + \rho_C^2)^{1/2}$$

因为不同像差的角度依赖关系是不一样的，所以前些年代高分辨电子显微镜中色差的影响相对较小。近来的电镜经过优化设计，色差变得重要，有可能成为限制分辨率的关键因素。

·p. 88·

角度小的时候($\beta<5\times10^{-3}$rad)限制因素是光阑，当$\beta>5\times10^{-3}$rad，球差变得重要。例如在$E=100$kV，$C_S=8.2$mm 和 $C_C=3.9$mm 的情况。

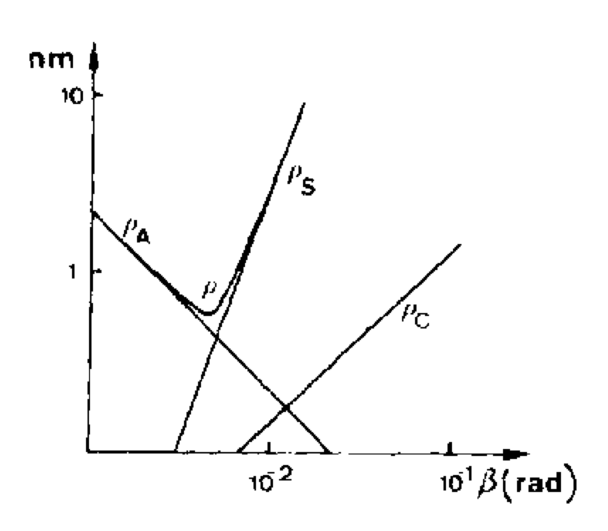


图1-76 ρ_A，ρ_S与角度β关系曲线

ρ_A，ρ_S与角度β的关系曲线有相反的斜率(图1-76)。在$\partial\rho/\partial\beta=0$，即$\rho=(\rho_A^2+\rho_S^2)^{1/2}$处$\rho$有极小值。该极小值对应的$\beta_0$是照顾球差与光阑效应的最佳选择

$$\beta_0 = \left(\frac{0.61\lambda}{\sqrt{3C_S}}\right)^{1/4} \qquad (1\text{-}187)$$

相应的漫散盘半径为

$$\rho_0 = 0.9\lambda^{3/4}C_S^{1/2} \qquad (1\text{-}188)$$

(代表性的值是$\beta_0=5\times10^{-3}$rad，$\rho_0\simeq0.5$nm)。这表达式显示缩短波长(提高电压)在提高分辨率方面比减小球差的作用大。不幸的是，提高电压同时也增加对样品的辐照损伤。折衷的方案是中等高压与优化透镜设计相结合。

1.9.3.7 相移

从(1-182)式，(1-184)式可知，球差与离焦总合的相移为

$$\chi(\beta) = \frac{\pi C_S\beta^4}{2\lambda} + \frac{\pi\varepsilon\beta^2}{\lambda} \qquad (1\text{-}189)$$

使 $\chi=0$的欠焦值是

$$\varepsilon = -\frac{1}{2}C_S\beta^2 \tag{1-190}$$

此值仍与 β 有关，仅在有限的 β 值才近似地满足。当进行像模拟计算时必须考虑相移。在 ε 取负值时 $\chi(\beta)$ 函数的极点 $\partial\chi/\partial\beta=0$出现一种定态；$\beta^2=-\varepsilon/C_S$ 对应极小，$\beta=0$对应极大。$\chi(\beta)$相应的值分别是 $\chi_{min}=-(1/2)\pi\varepsilon^2/(\lambda C_S)$和 $\chi_{max}=0$。曲线的特征示意于图1-77。

相移也可以表达成物镜后焦面上的坐标系(u,v)的形式。u 轴和 v 轴分别平行于物空间的 x，y 轴。这里不考虑像的旋转，因为磁透镜必然有像转，但近代的电镜设计已加以校正。角坐标与线坐标的关系是

$$u = \frac{\beta_x}{\lambda} \text{ 和 } v = \frac{\beta_y}{\lambda}$$

这里 β_x 和 β_y 分别是衍射角在 x，y 轴的投影。于是有

$$\beta^2 = \beta_x^2 + \beta_y^2 = (u^2+v^2)\lambda^2 \tag{1-191}$$

·p. 89·

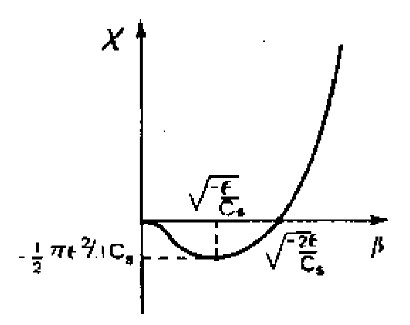


图1-77　$\chi(\beta)$与 β 的关系曲线

1.9.4　成像的数学公式

1.9.4.1　总论

透镜后焦面上的振幅分布是物透射函数的傅里叶变换(F)。对于晶体试样，物体函数就是薄膜出射表面的电子波函数，即 $q(x,y)=\Psi(x,y)$。衍射图的振幅分布是

$$Q(u,v) = \underset{u,v}{F}[q(x,y)]$$

最终像振幅是衍射振幅的傅里叶变换。但电子经过透镜系统有相移 $\chi(u,v)$。物镜光阑进一步限制参与成像的电子束数目。在衍射图平面上引入光阑函数 $A(u,v)$。该函数在光阑孔内为1，孔外为0。像平面上的振幅是被截取了的衍射图的傅里叶变换

$$U(x,y) = \underset{x,y}{F}\{A(u,v)Q(u,x)\exp[-i\chi(u,v)]\}$$

其中相移是

$$\chi(u,v) = \frac{1}{2}\pi C_S\lambda^3(u^2+v^2)^2 + \pi\varepsilon\lambda(u^2+v^2) \tag{1-192}$$

像强度是 $I=UU^*$。

上文曾经指出，由于束发散和色差引起的模糊效应在一级近似可用半径较小的等效光阑在计算中作模拟。这样大角度的束就被排除了(Fejes，1977)。

1.9.4.2　相光栅近似

现在说明最简单情况下的像计算，即所谓相光栅，此时电子经过样品只引起相位的变化(Grinton 和 Cowley，1971)。

电子经过厚度为 dz 薄片有局部势场 $V(\boldsymbol{r})$时相位的变化为

$$\mathrm{d}\chi(\boldsymbol{r}) = 2\pi\left(\frac{1}{\lambda'}-\frac{1}{\lambda}\right)\mathrm{d}z = \frac{2\pi}{\lambda}\left(\frac{\lambda}{\lambda'}-1\right)\mathrm{d}z \tag{1-193}$$

式中 λ 和 λ' 为无场区与有势场区的电子波长，它们分别是

$$\lambda'(\boldsymbol{r}) = \frac{h}{\{2me[E + V(\boldsymbol{r})]\}^{1/2}}$$

和

$$\lambda(\boldsymbol{r}) = \frac{h}{(2meE)^{1/2}}$$

相移是

$$\mathrm{d}\chi(\boldsymbol{r}) = \frac{2\pi}{\lambda}\left\{\frac{[E + V(\boldsymbol{r})]^{1/2}}{E^{1/2}} - 1\right\}\mathrm{d}z$$

因为 V/E 是小量(V 只有几伏;$E \simeq 100\mathrm{kV}$),可取近似

$$\mathrm{d}\chi(\boldsymbol{r}) = \frac{2\pi}{\lambda}\left[\left(1 + \frac{V}{E}\right)^{1/2} - 1\right]\mathrm{d}z \simeq \frac{2\pi}{\lambda}\frac{V}{2E}\mathrm{d}z = \sigma V\mathrm{d}z \tag{1-194}$$

$\sigma = \pi/(\lambda E)$。薄膜的总相移可从对样品整个厚度积分得到

$$\chi(x,y) = \sigma\int_{\text{thickness}} V(x,y,z)\mathrm{d}z = \sigma\varphi(x,y) \tag{1-195}$$

·p. 90·

式中 $\varphi(x,y)$ 代表沿 z 方向的投影势。假设物函数用纯相光栅代表,可写出

$$q(x,y) = \exp[\mathrm{i}\sigma\varphi(x,y)] \tag{1-196}$$

实际上样品也会有某种吸收,可以引入指数衰减因子加以考虑。这个因子还可以计及电子与位置有关的表观损失,如有限光阑把一部分电子挡住之类。物函数可写成

$$q(x,y) = \exp[\mathrm{i}\sigma\varphi(x,y) - \mu(x,y)] \tag{1-197}$$

下面对两个极端的模型作简单的解析讨论,说明高分辨成像的主要特征:它们是弱相位体模型和厚物体模型;在所有情况下离焦量 ε 都是小的。

1.9.4.3 弱相位体

对于非常薄的膜,散射很弱,指数函数可展开至一级

$$q(x,y) = 1 + \mathrm{i}\sigma\varphi(x,y) - \mu(x,y) \tag{1-198}$$

其傅里叶变换是

$$Q(u,v) = \delta(u,v) + \mathrm{i}\sigma\Phi(u,v) - M(u,v) \tag{1-199}$$

$\delta(u,v)$ 是狄拉克函数。

因为 $\chi(0,0) = 0$,像振幅可写出

$$\begin{aligned}
U(x,y) &= \underset{x,y}{F}\{Q(u,v)\exp[-\mathrm{i}\chi(u,v)]\} \\
&= \underset{x,y}{F}\{[\delta(u,v) + \mathrm{i}\sigma\Phi(u,v) - M(u,v)][\cos\chi(u,v) - \mathrm{i}\sin\chi(u,v)]\} \\
&= \underset{x,y}{F}\{[\delta(u,v) + \sigma\Phi(u,v)\sin\chi(u,v) - M(u,v)\cos\chi(u,v)] \\
&\quad + \mathrm{i}[\sigma\Phi(u,v)\cos\chi(u,v) + M(u,v)\sin\chi(u,v)]\}
\end{aligned} \tag{1-200}$$

只有当对所有 u,v 都有 $\sin\chi(u,v) = \pm 1$ 时,像才会直接对应于物;这时 $\cos\chi = 0$。现在考虑 $\sin\chi = -1$ 的情况。上式变为

$$U(x,y) = \underset{x,y}{F}\{\delta(u,v) - \sigma\Phi(u,v) - \mathrm{i}M(u,v)\} = 1 - \sigma\varphi(x,y) - \mathrm{i}\mu(x,y)$$

像强度在一级近似可写成:

$$I(x,y) = UU^* = [1 - \sigma\varphi(x,y) - i\mu(x,y)] \cdot [1 - \sigma\varphi(x,y) + i\mu(x,y)] \simeq 1 - 2\sigma\varphi(x,y) \tag{1-201}$$

这样像强度与物的投影势 $\varphi(x,y)$ 有直接关系。投影势愈大，像强度愈小。取 $I_0=1$，像衬度 $(I-I_0)/I_0=-2\sigma\varphi(x,y)$，与投影势 φ 直接成比例。

如果有可能使得 $\sin\chi=+1$，就可得 $I(x,y)=1+2\sigma\varphi(x,y)$。

这时投影势愈大，强度也愈大。这种情形有些类似于正负相位衬度。在光学相位衬度显微术中，四分之一波长的环对应于 $\pi/2$ 相移，光学透镜也引入 $\pi/2$ 相移。透镜像差事实上起产生相位衬度的作用，如果透镜没有像差，也就观察不到相位衬度(Cowley 和 Ilijima，1972)。

·p. 91·

1.9.4.4 最佳欠焦像

如果想要让像成为投影势的真实代表，就需要不仅对单一的束，而且对参与成像的尽可能多的束都满足 $\sin\chi\approx\pm1$ 的条件。

在 χ 的定态点，即极大值与极小值附近，$\sin\chi$ 的变化缓慢。这些极值点对应着 $\beta=$

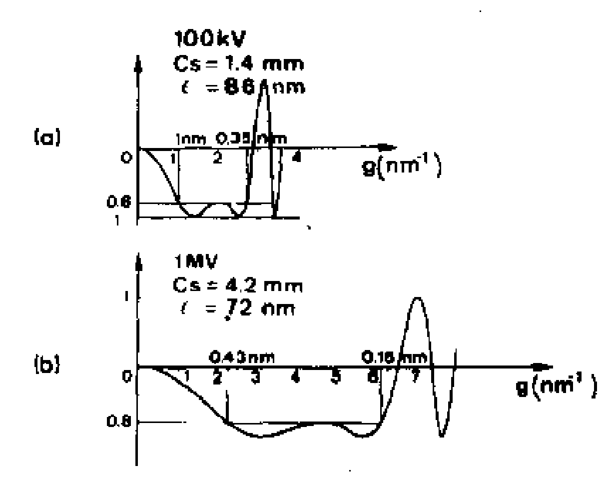


图1-79 两个加速电压不同的电子显微镜的像传递函数:(a)100kV;(b)1000kV

的衍射束所成的像是物的直接代表。如果在这条曲线的“窗口”通过的束不够多,所成的像是不完全的。也就是说,像只能给出窗口最外沿对应的最大空间频谱所限定的细节。这个限制性的频率大致对应于 Scherzer 欠焦曲线在 β 轴的第一个交点,即 $\beta_{max}=(-2\varepsilon/C_S)^{1/2}$,此时 $\chi(\beta_{max})=0$;在 $\varepsilon=\varepsilon_S$ 时,$\beta_{max}=2[\lambda/(3C_S)]^{1/4}$,正空间的漫散盘半径为 $\rho=(\lambda/3)^{3/4}C_S^{1/4}$,这结果可与(1-188)式相比照。

·p. 92·

图1-79a 和 b 给出不同设备的两支像传递函数,提高电压从而缩短波长使窗口展宽的优点很明显。

1.9.4.5 厚相位体或投影电荷密度近似

在球差与光阑可忽略的情况下,像振幅可写为

$$U(x,y)=\underset{x,y}{F}\left[\exp\left(-\mathrm{i}\pi\frac{\varepsilon\beta^2}{\lambda}\right)Q(u,v)\right] \tag{1-203}$$

如果欠焦量 ε 很小,指数函数可展开至一级,并将 β 写出为 $\beta^2=\lambda^2(u^2+v^2)$,可得

$$U(x,y)\simeq\underset{x,y}{F}\{[1-\mathrm{i}\pi\varepsilon\lambda(u^2+v^2)]Q(u,v)\}=q(x,y)-\mathrm{i}\pi\varepsilon\lambda\underset{x,y}{F}[(u^2+v^2)Q(u,v)]$$

傅里叶变换写出来是

$$\underset{x,y}{F}[(u^2+v^2)Q(u,v)]=\int(u^2+v^2)Q(u,v)\exp[2\pi\mathrm{i}(ux+vy)]\mathrm{d}u\mathrm{d}v$$

显然

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\int Q(u,v)\exp[2\pi\mathrm{i}(ux+vy)]\mathrm{d}u\mathrm{d}v=-4\pi^2\int u^2Q(u,v)\cdot\exp[2\pi\mathrm{i}(ux+vy)]\mathrm{d}u\mathrm{d}v$$

对于 y 的偏微分也有类似表达式。总合起来

$$\begin{aligned}U(x,y)&=q(x,y)+\frac{\mathrm{i}\pi\varepsilon\lambda}{4\pi^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\int Q(u,v)\exp[2\pi\mathrm{i}(ux+vy)]\mathrm{d}u\mathrm{d}v\\&=\left[1+\frac{\mathrm{i}\varepsilon\lambda}{4\pi}\Delta\right]q(x,y)\end{aligned} \tag{1-204}$$

这里 Δ 是二维 Laplace 算符 $(\partial^2/\partial x^2)+(\partial^2/\partial y^2)$。

在相光栅近似的情况下,$q(x,y)=\exp[\mathrm{i}\sigma\varphi(x,y)]$,它经 Laplace 算符操作后

$$\Delta\exp(\mathrm{i}\sigma\varphi)=\left\{\mathrm{i}\sigma\Delta\varphi-\sigma^2\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\partial y}\right)^2\right]\right\}\exp(\mathrm{i}\sigma\varphi)$$

在这种特殊情况的像振幅为

$$U(x,y)=\left\{1-\frac{\varepsilon\lambda\sigma}{4\pi}\Delta\varphi-\frac{\mathrm{i}\varepsilon\lambda\sigma^2}{4\pi}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2\right]\right\}\exp(\mathrm{i}\sigma\varphi) \tag{1-205}$$

对像强度取至 ε 的一次项

$$I(x,y) = UU^* = 1 - \frac{\varepsilon\lambda\sigma}{2\pi}\Delta\varphi \tag{1-206}$$

从电动力学可知势 φ 的 Laplace 算符与电荷密度 ρ 的关系由泊松方程给出

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho$$

最后

$$I(x,y) = 1 + 2\varepsilon\lambda\sigma\rho(x,y) \tag{1-207}$$

·p. 93·

从这个表达式可见像衬度比例于投影电荷密度 ρ 及欠焦量 ε。在高斯像平面处 $\varepsilon=0$，所有衬度消失；衬度随 ε 的符号而反转，即亮变暗，反之亦然。同一个相位体，即便对于同一原子柱，会随着欠焦而呈现亮或暗。

关于投影电荷密度像的更详细资料请参看 Lynch 和 O'Keefe(1972)，O'Keefe(1973) 和 Lynch 等(1975)。

1.9.5 二维多束像

1.9.5.1 波动途径(傅里叶分析)

在1.4.7节中曾基于波动途径提出一维点阵条纹形成的直观图像，这可以推广到更多束干涉的情况。通过物镜光阑的每一束对像的贡献相当于一个傅里叶分量或一个平面正弦像波或强度波。电子显微像是这些不同衍射矢对应的像波的叠加。

这些波的波矢是联结原点到衍射点的矢量，衍射点对应于光阑允许通过的电子束，各支电子波在多重散射过程中相互干涉。一支像波的振幅比例于所考虑波矢的衍射点的强度。在简单的情况只考虑中心束 O，一级反射 $\boldsymbol{g}$ (OA)和二级反射 $2\boldsymbol{g}$ (OB)按一条直线排列的三束成像，可形成有两个傅里叶分量的周期强度分布的直条纹。一个周期为 $1/g$，$\boldsymbol{g}=\overline{AB}=\overline{OA}$，另一周期为 $1/(2g)$，$2\boldsymbol{g}=\overline{OB}$。在线性排列的更多束参与成像，像有更多的傅里叶分量，条纹呈现更多的细节。

在二维情况的推广可介绍如下。对于如图1-80的衍射图，只选择四支成方形构图的散射束，像显然有四套对应于 $\boldsymbol{g}_1$，$\boldsymbol{g}_2$，$\boldsymbol{g}_3$ 和 $\boldsymbol{g}_4$ 波矢的条纹。另外还有高次谐波 $\boldsymbol{g}_5=\overline{AC}$，$\boldsymbol{g}_6=\overline{BD}$。最后还会产生 $\boldsymbol{g}_7=\overline{AB}$，$\boldsymbol{g}_8=\overline{BC}$，$\boldsymbol{g}_9=\overline{CD}$ 和 $\boldsymbol{g}_{10}=\overline{DA}$。所有这些波的叠加与干涉足以产生点阵的雏形像，但缺乏点阵单胞内的细节，除非结构特别简单，如面心立方元素。在图1-80的具体情况下，傅里叶分量的数目，即散射束数目已足以产生代表结构的像。更多的束参与成像会增加像的细节，当然这会受到传递函数的窗口的限制，到头来那是决定显微镜的分辨率。上述推广隐含的前提是所有考虑的波都是同相位干涉的。不幸的是傅里叶分量的级数提高同时也增大散射束与光轴的夹角。在这之前我们所考虑的波都是通过传递函数的窗口或平台，波之间的干涉均有近似正确的相位关系，从而在适当选择欠焦时(Scherzer 欠焦)会产生可直接解释的像。因此高分辨研究需要传递函数有宽平台的设备并用物镜光阑挡住平台外的散射束。

·p. 94·

从图1-79可见，用高的加速电压的优点。

也有使用平台之外的散射束成像的情况，一般来说这不是可直接解释的像，除了非常特殊的情况，如无像差聚焦法(Hashimoto 等，1978—1979)。对于简单的晶体，如硅的单胞

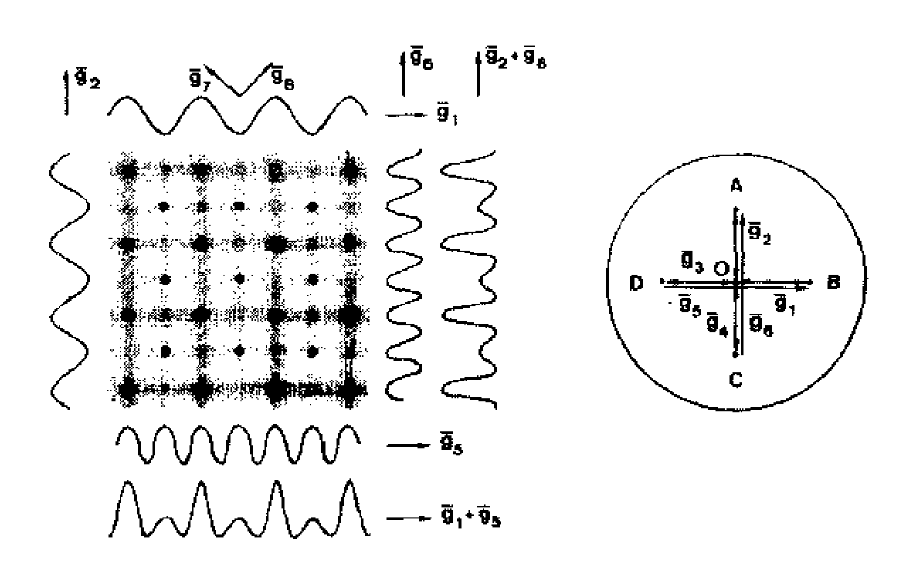


图1-80 不同傅里叶分量叠加的像的形成

小，选较少数的束，有可能在特定的球差系数选择适当的欠焦和近似的 C_S 值，使所选的平台外的反射仍然通过高次窗口以近似相同的相移干涉成像。所得的像超出点分辨且代表真实结构。

1.9.5.2 粒子途径(通道)

在上述理论中入射电子被描述为平面波。也可从另一方面以电子的粒子性质来描述高分辨成像。平行于电子束的原子柱组成圆柱对称的势阱，它对电子束起接续会聚发散透镜的作用。这是因为势能周期性转换为电子束的动能，反之亦然。在入射表面之下，入射电子流是均匀的。原子柱的聚焦效应先使电子有较高的密度，即在靠近原子柱的中心处有极大，其后的散焦效应先使电子分布再均匀化，其后在原子柱出现极小。这样沿原子柱周期性地会聚与发散(图1-81)，每种原子柱根据其内含的原子种类使电子束出现量级为4－10nm 波长 Δ 的分布。这样在膜的厚度下表面，某些原子柱对应的电子束分布被截取于极大，有的截取于极小，有的对应于均匀分布。这些电子分布再作为球面波的波源，在物镜后焦面干涉成衍射图，其后又经一次干涉构成最终的像。

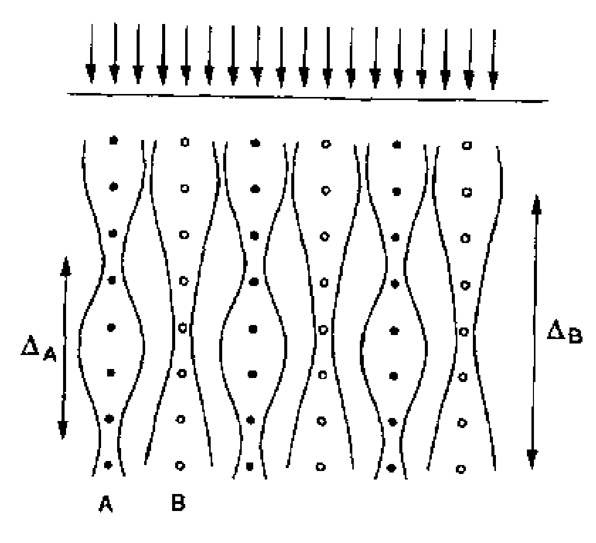


图1-81 原子柱近似示意图

•p. 95•

电子经过透镜也会受像差影响。采用 Scherzer 欠焦使膜下表面电子分布的亮区在最终像上成为黑点，反之亦然。衬度还受膜厚的影响。膜非常薄，如5－8nm，大多数重原子成像为黑点，而结构中的通道或轻原子柱呈现亮点。当膜增厚时情况会反转。膜厚等于或大于20nm，只有部分原子柱成像为亮点，这时当然分辨率下降。在长周期调制结构中，当膜厚较厚时调制周期通常比较

清楚，因为对应于调制结构的卫星斑点在厚样品有较高的强度，足以在像中起显著作用。

二元有序合金超结构可只选择超结构衍射斑点成像，因为这些斑点携带着超结构的信息，所以无疑可构成超结构的像。通常使占少数的原子柱（它们也就是“有序”元素）成像，在二元合金中这也足以测定结构及有关缺陷。

从这些考虑看来，倒不一定非要追求极限分辨率。通常的工作都是根据所需求的信息选择有关的束去成像。

1.9.5.3 像解释

·p. 96·

实验像的解释通常经历尝试法，包括采用给定结构模型的计算像与实验像进行对比。计算中透镜系统引入的相移必须考虑得当。通常要计算不同的欠焦、厚度；这两个参数强烈地和程度不同地影响不同的傅里叶分量，从而影响最终像。

可使用若干种计算方法（Cowley 和 Moodie，1957）；细节可参看 Spence（1981），Van Dyck（1978）。Van Dyck 和 Coene（1984）提出了实空间法，图1-82给出一个应用的例子。计算像画在显示器的荧光屏上，这样看来更靠近实验像。直接回复法有逐渐取代目前流行的尝试法的趋势（Kirkland，1984）。通过对同一区域在密间隔欠焦值拍摄的系列像数值化后重构投影的点阵势，从而回复出结构（Van Dyck 和 Op de Beeck，1990）。

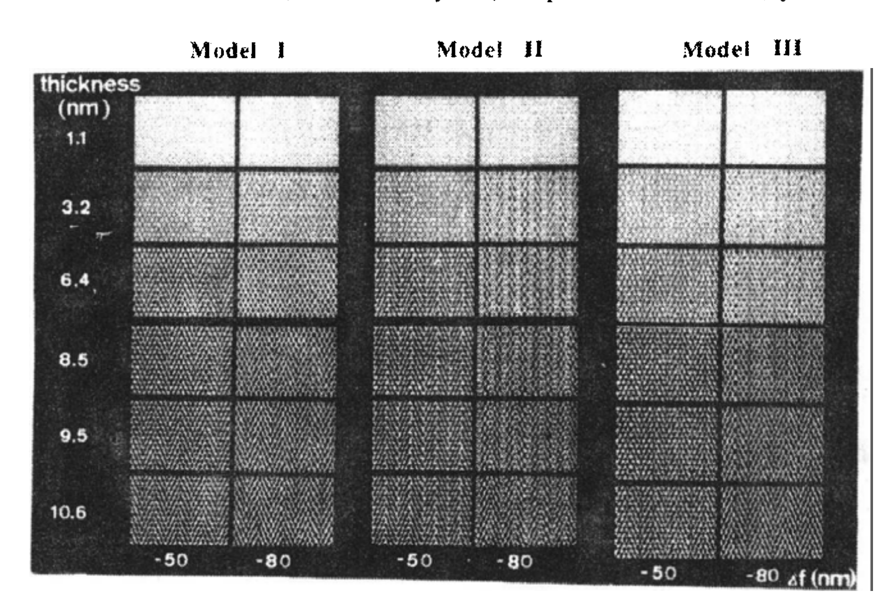
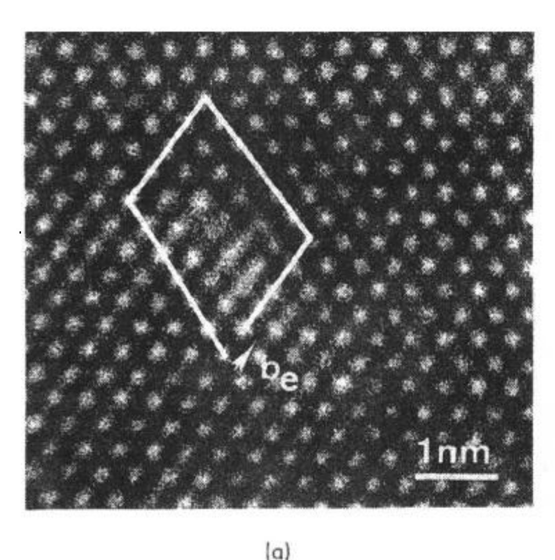
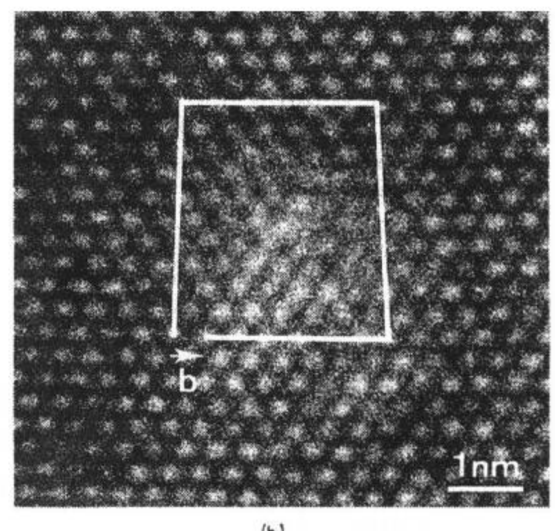


图1-82 $Ca_{0.85}CuO_2$中非公度结构的实空间法像模拟例子。对3种不同的 Ca 原子排列模型进行模拟，匹配最好的是模型 1，见图1-144(a)（Milat 等，1991）

1.9.5.4 由高分辨电子显微术揭示的缺陷

高分辨像能揭示平行于观察方向并周期排列的原子柱。这种原子柱组成的二维构型在像中呈现为点图案。受此限制只有当位错线核心平行于观察方向才能成像，这时也只有刃型分量能被显示出来（图1-83）。诸如位错这样非周期性的缺陷能被揭示出来，说明电子衍射在足够薄的样品中是高度局域化的现象，并提供了原子柱近似有效性的证明。





(a) (b)

图1-83 硅中位错像：(a)60°位错；(b)90°位错

·p. 97·

平行于膜面的位错由于沿伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 的位移扰动了位错核心附近原子柱的形状，使平行于 $\boldsymbol{b}$ 的点阵平面仍然保持平直，间距也不变化，沿 $\boldsymbol{b}$ 方向被扰动的原子柱所呈的亮点列此时退化为平行于 $\boldsymbol{b}$ 的亮线。若定义亮线的垂直线的单位矢为 $\boldsymbol{n}$，自然有条件 $\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{n}=0$。这个条件事实上与衍衬像中的位错消光判据 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=0$ 是一样的。原则上可用这现象推断位错伯氏矢量的方向，但不能得到位错核心构型的资料。

如果选择密堆积的方向且平行于界面，可以将层错及反相畴界成像。沿共同的点阵列也可将孪晶成像(图1-84)。衬底与外延生长层的界面也可以用这种方法观察。其它取向自然也会给出像，但不是可直接解释的。结构与缺陷的高分辨像将在1.12节介绍。

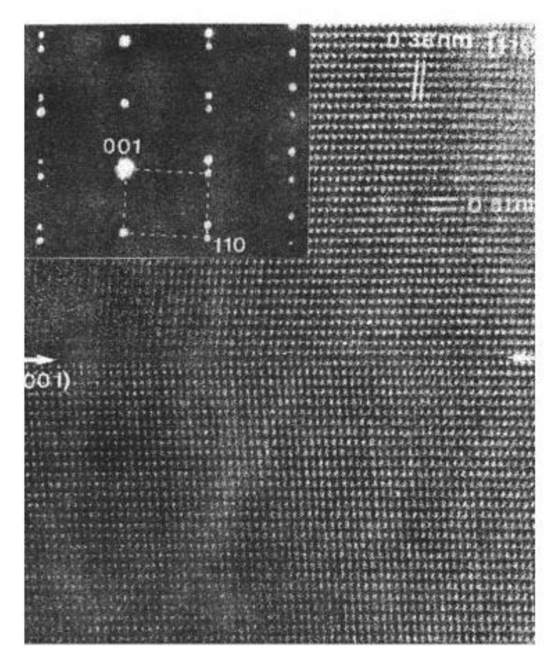


图1-84 $YTaO_4$沿共同点阵列成像的(001)孪晶界面(引自G. Van Tendeloo)

1.10 几何衍射理论

1.10.1 引言

运动学理论不直接从薛定谔方程出发，而将散射单元的贡献从考虑它们的几何构型对散射波引起的相位差简单求和，散射元可以从单个原子到原子集团甚至晶体单胞。下面就用这种途径来讨论一系列特殊的衍射现象。

·p. 98·

将散射单元放置在 $\boldsymbol{r}_j$ 处，该处的静电势为 $V_j(\boldsymbol{r})$。

总势场是

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_j V_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j) \tag{1-208}$$

在 $\boldsymbol{r}$ 处的体单元 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 产生衍射方向 $\boldsymbol{h}$ 的相对于原点的相移是$2\pi\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}$，散射束的振幅要对全部散射单元求和

$$\begin{aligned} A(\boldsymbol{h}) &= \int V(\boldsymbol{r})\exp(-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \int \sum_j V_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)\exp(-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \end{aligned} \tag{1-209}$$

经过先积分再求和

$$A(\boldsymbol{h}) = \sum_j f_j(\boldsymbol{h})\exp(-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_j) \tag{1-210}$$

$$f_j = \int_{\mathrm{unit}} V_j(\boldsymbol{r})\exp(-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1-211}$$

式中，f_j 是第 j 单元的散射振幅。(1-209)式表达的关系说明 $A(\boldsymbol{h})$是 $V(\boldsymbol{r})$的傅里叶变换。

对于周期性的晶体可以将原子散射集合为较大的单元，使之具有点阵的平移对称性 $\boldsymbol{r}_L = \sum_i l_i\boldsymbol{a}_i$($l_i$ 是整数；$\boldsymbol{a}_i$ 是点阵的基矢)。这种单元称为单胞。

单胞的散射振幅可写成

$$F(\boldsymbol{h}) = \sum_k f_k(\boldsymbol{h})\exp(-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{\rho}_k) \tag{1-212}$$

式中，$\boldsymbol{\rho}_k$ 描述单胞内单个原子的位置，该原子相对于单胞原点的散射振幅为 f_k；这样 $\boldsymbol{r}_k = \boldsymbol{r}_L + \boldsymbol{\rho}_k$。总散射振幅为

$$\begin{aligned} A(\boldsymbol{h}) &= \sum_k \sum_L f_k\exp(-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_L)\exp(-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{\rho}_k) \\ &= F(\boldsymbol{h})\sum_L\exp(-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_L) \end{aligned} \tag{1-213}$$

遍及点阵的求和在倒易点阵的节点 $\boldsymbol{g}$ 产生 δ 函数，倒易点阵的基矢 $\boldsymbol{b}_i$ 定义为 $\boldsymbol{b}_i\cdot\boldsymbol{b}_j = \delta_{ij}$($i$，$j$=1,2,3)，这样倒易矢 $\boldsymbol{g} = \sum_j h_j\boldsymbol{b}_j$，并假设单胞数目为 N，

$$A(\boldsymbol{h}) = NF(\boldsymbol{h})\delta(\boldsymbol{g} - \boldsymbol{h}) \tag{1-214}$$

这里 δ 函数表达布拉格条件。

如果衍射条件并不严格满足 $\boldsymbol{h} = \boldsymbol{g} + \boldsymbol{s}$，从(1-213)式得

$$\begin{aligned} A(\boldsymbol{h}) &= F(\boldsymbol{h})\sum_L\exp[-2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{g} + \boldsymbol{s})\cdot\boldsymbol{r}_L] \\ &\simeq F(\boldsymbol{g})\sum_L\exp(-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}_L) \end{aligned} \tag{1-215}$$

上面取近似是由于$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}_L$ 为整数和 $F(\boldsymbol{h})\simeq F(\boldsymbol{g})$。应用晶柱近似和令 z 轴平行于晶柱，$\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}_L = sz$，并将求和改为积分

$$A(\boldsymbol{h}) = F(\boldsymbol{g})\int_{\mathrm{column}}\exp(-2\pi\mathrm{i}sz)\mathrm{d}z \tag{1-216}$$

这个式子与(1-22)式有相同物理内容，如果写$(\pi\mathrm{i}/t_g)\exp(\mathrm{i}\theta_g) = F(\boldsymbol{g})$，或 $F(\boldsymbol{g})\propto 1/t_g$，两式就是一样的。

在这组式子里形变可通过晶柱中单胞的位移 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})$来描述，前提是 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})\ll\boldsymbol{r}_L$。(1-215)式可写成

$$A(\boldsymbol{h}) = F(\boldsymbol{g}) \sum_{L} \exp\{-2\pi i(\boldsymbol{g}+\boldsymbol{s}) \cdot [\boldsymbol{r}_L + \boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}_L)]\} \tag{1-217}$$

•p. 99•

应用晶柱近似并略去诸如 $\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{R}$ 等小量，式子退化为

$$A(\boldsymbol{h}) = F(\boldsymbol{g}) \sum_{\text{column}} \exp\{-2\pi i[\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r}_L + \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}_L)]\} \tag{1-218}$$

求和换成沿晶柱的积分可得与(1-31)相当的表达式

$$A(\boldsymbol{h}, x, y) = F(\boldsymbol{g}) \int_{\text{column}} \exp\{-2\pi i[sz + \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{R}(x,y,z)]\} dz \tag{1-219}$$

用下式引入点阵势

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{g}} V_g \exp(2\pi i \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{r}) \tag{1-220}$$

并结合(1-208)式可写出 $A(\boldsymbol{h})$ 的表达式

$$\begin{aligned} A(\boldsymbol{h}) &= \int \sum_{\boldsymbol{g}} V_g \exp[2\pi i(\boldsymbol{g}-\boldsymbol{h}) \cdot \boldsymbol{r}] d\boldsymbol{r} \\ &= \sum_{\boldsymbol{g}} V_g \delta(\boldsymbol{g}-\boldsymbol{h}) = NV_h, \text{当 } \boldsymbol{g} = \boldsymbol{h} \text{ 时} \end{aligned} \tag{1-221}$$

通过傅里叶反变换可得傅里叶系数 V_g

$$\begin{aligned} V_g &= \frac{1}{V} \int V(\boldsymbol{r}) \exp(-2\pi i \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \\ V_g &= \frac{F_g}{V} \end{aligned} \tag{1-222}$$

本节所推导的关系将用来描述在电子衍射图中观察到的一些特殊衍射现象。

1.10.2 调制结构的衍射

一些结构的电子衍射图由强斑点点阵组成，常称基本斑点，和它附近一串弱得多的卫星斑点组成。通常卫星斑点是列状的，但也有二维甚至三维点列的。电子衍射比 X 射线衍射和中子衍射更容易观察到这类卫星斑点。过去的结构测定常把这些卫星斑点忽略掉，有时是有意忽略，有时则是无意的，因为它们在 X 射线衍射和中子衍射中实在太弱了。这样决定的结构仅是平均结构。已逐渐清楚这类卫星斑点揭示长周期的超结构，称调制结构(Amelinckx 等，1989a，b；Janssen 和 Janner，1987)。

有下述几种调制结构：

(i) 成分调制

位于基本点阵节点的散射单元会周期性地在化学性质或元素占位方面有所变化，这种变化的周期性用大于基本点阵的单胞来描述，不过新的单胞与基本点阵的单胞不一定有公度关系。

(ii) 形变或位移调制

散射单元会按周期性的图案离开基本点阵的节点，位移的周期也大于基本点阵的周期。

(iii) 界面调制

•p. 100•

长周期结构可以由较简单的、较基本的模块(如薄片或畴区)周期性地并置而成。两接

续的模块由平面界面所连接:如多型体中的层错,长周期反相边界超结构的非周相边界,多综合孪晶中的孪晶界,反演边界及非公度壁等。

下面讨论各类调制结构衍射图的特征。

要注意在所有情况下调制周期与基本点阵周期的关系可以是有公度的,也可能是无公度的。

非公度衍射图或来自调制单元本身的非公度性质,也可由于有公度模块的均匀序列。所谓均匀序列是这样的:在空间的任何一点都可用给定的周期来很好地逼近,而这周期不一定是单胞的整数。

整数倍的单胞,例如 $n\cdot a$ 与 $m\cdot a$(n,m 都是整数,$n<m$),组成模块;模块的均匀序列产生一个给定的平均周期 Λ($n\cdot a<\Lambda<m\cdot a$)。产生均匀序列的办法有 Fujiwara 的平方波法(限于 $m=n+1$ 的情况)和更普遍的切割与投影法等(Elser,1985,1986;Levine 和 Steinhardt,1984,1986;Duneau 和 Katz,1985;Frangis 等,1990;Van Tendeloo 等,1989a,b)。调制周期 Λ 可直接从衍射图得到 $\Lambda=1/q$,q 是卫星斑点的间距。

1.10.3 成分调制

请看(1-213)式,散射单元的结构振幅现在变成其位置 $\boldsymbol{r}$ 的周期函数,也就是变成 $F(\boldsymbol{h},\boldsymbol{r})$;这函数显然只在离散的位置 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_L$ 上才有值。散射振幅可写成

$$A(\boldsymbol{h}) = \sum_L F(\boldsymbol{h},\boldsymbol{r}_L)\exp(-2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_L) \tag{1-223}$$

令$\{\boldsymbol{G}\}$代表对应于成分变动周期性的倒易点阵的一套倒易矢。可将 $F(\boldsymbol{h},\boldsymbol{r})$ 展开为傅里叶级数

$$F(\boldsymbol{h},\boldsymbol{r}) = \sum_G a_G(\boldsymbol{h})\exp(2\pi i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{1-224}$$

散射振幅可写成

$$\begin{aligned} A(\boldsymbol{h}) &= \sum_G\sum_L a_G(\boldsymbol{h})\exp[2\pi i(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{h})\cdot\boldsymbol{r}_L] \\ &= \sum_G a_G(\boldsymbol{h})\sum_L\exp[2\pi i(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{h})\cdot\boldsymbol{r}_L] \end{aligned} \tag{1-225}$$

第二求和导致在基本结构的倒易点阵节点 $\boldsymbol{g}$ 上的 δ 函数极大,因为 $\boldsymbol{G}-\boldsymbol{h}=\boldsymbol{g}$,所以 $\boldsymbol{h}=\boldsymbol{g}+\boldsymbol{G}$。每个基本斑点 $\boldsymbol{g}$ 带着一列卫星斑点,其位置由 $\boldsymbol{G}$ 矢量确定。每个卫星点由两个倒易点阵矢量 $\boldsymbol{g}$ 和 $\boldsymbol{G}$ 确定。

1.10.4 位移调制

假设所有散射单元都是同样的,但它们的位置偏离开平均点阵位置 $\boldsymbol{r}_L$ 的量用 $\boldsymbol{\delta}_L$ 表示,后者是位矢 $\boldsymbol{r}$ 的周期函数:$\boldsymbol{\delta}_L(\boldsymbol{r})$(Van Landuyt 等,1974;Overhauser,1962)。

位移场的周期性用一个不同于基本点阵的另一点阵及相应的倒易点阵来描述。

散射振幅变成

$$\begin{aligned} A(\boldsymbol{h}) &= F(\boldsymbol{h})\sum_L\exp[-2\pi i\boldsymbol{h}\cdot(\boldsymbol{r}_L+\boldsymbol{\delta}_L)] \\ &= \sum_L F(\boldsymbol{h})\exp(-2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{\delta}_L)\cdot\exp(-2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_L) \end{aligned} \tag{1-226}$$

这式子形式上与(1-213)相当。它可以解释成平均点阵是由有着与位置有关的结构振幅的散射单元所组成。上一节的结论于此仍然有效。

还可以作进一步的解释，注意到位移场 $\boldsymbol{\delta}(\boldsymbol{r})$ 是周期性的，则 $\exp(-2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{\delta}_L)$ 也是周期性的且有同样的周期，将它展开为傅里叶级数

$$\exp(-2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{\delta}_L) = \sum_G a_G(\boldsymbol{h})\exp(2\pi i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{1-227}$$

于是有

$$A(\boldsymbol{h}) = F(\boldsymbol{h})\sum_L\sum_G a_G(\boldsymbol{h})\exp[2\pi i(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{h})] \tag{1-228}$$

又一次得到在 $\boldsymbol{G}-\boldsymbol{h}=\boldsymbol{g}$ 或 $\boldsymbol{h}=\boldsymbol{g}+\boldsymbol{G}$ 处的极大衍射峰。对于 $|\boldsymbol{\delta}_L|\ll 1/|\boldsymbol{g}|$，可作近似

$$\exp(-2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{\delta}_L)\simeq 1-2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{\delta}_L \tag{1-229}$$

由于 $\boldsymbol{\delta}_L$ 也可作系数为矢量的傅里叶展开，该矢量系数是有着不同谐波的极化矢量

$$\boldsymbol{\delta}_L = \sum_G \boldsymbol{A}_G\exp(2\pi i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}_L) \tag{1-230}$$

比较，(1-227)，(1-229)和(1-230)等式可得

$$a_G(\boldsymbol{h}) = -2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{A}_G，对于\ \boldsymbol{G}\neq \boldsymbol{0} \tag{1-231}$$

且有

$$a_G(\boldsymbol{h}) = 1，对于\ \boldsymbol{G}=\boldsymbol{0}$$

如果傅里叶分量 $\boldsymbol{G}$ 的极化矢量 A_G 垂直于衍射矢量 $\boldsymbol{h}$ 的话，$\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{A}_G=0$，卫星斑点将消光。卫星斑点的消光条件可用于推断位移场 δ_L 的对称性(Yamamoto，1980，1982a，b，1985；De Wolff，1974，1984；De wolff 等，1981；Bird 和 Withers，1986；Perez-Mato 等，1984，1986)。

有一些情况下位移场足够大，可从高分辨像中直接看到原子柱的位移。从这样的像可推导出调制结构的合理模型。例如图1-85给出超导材料 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 的衍射图，显示明显的卫星斑点。图1-86是相应的高分辨像，层面明显弯曲成波纹状。左上插图是基于高分

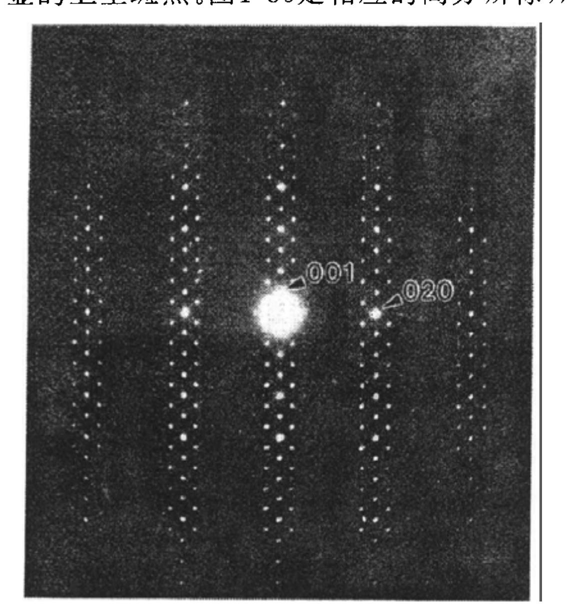


图1-85 超导材料 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 的衍射图，可见位移调制的卫星斑点列

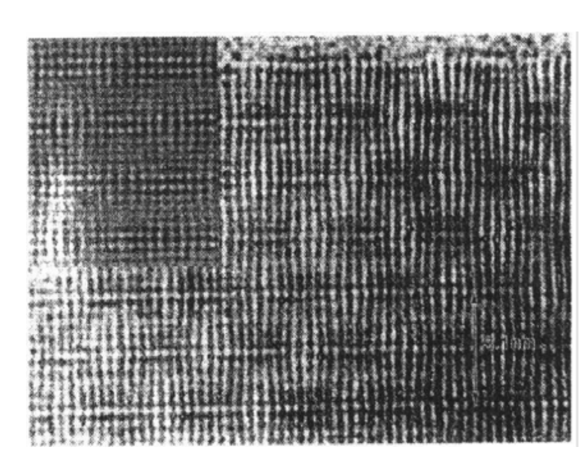


图1-86 超导材料 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 的高分辨像，拍摄方向与图1-85相同。左上插图是由高分辨像导出的模型进行的计算模拟像(Zandbergen 等，1988)

辨像导出的模型而模拟得到的像(Zandbergen 等,1988)。

·p. 102·

1.10.5 成分加位移调制

如果成分调制是正弦型的,结构因子的傅里叶展开只含两项,结果基本衍射只有两个卫星斑点,一边一个,称边带。

由于原子散射因子随散射角增大而下降,所以高级基本衍射的卫星斑点强度减弱。

另方面,形变调制的高级基本衍射的卫星斑点强度可以与基本衍射相比较,甚至大于低级基本衍射的卫星衍射。这是因为属于基本衍射 $\boldsymbol{h}$ 的卫星衍射 G 的振幅既比例于 $F(\boldsymbol{h})$ 又比例于 $\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{A}_G$,即比例于 $\boldsymbol{h}$ 的长度。

如果位移调制是正弦型的,卫星衍射的强度随衍射级增加而很快下降,实际上在基本衍射的每一边只有一个卫星斑点有可观察到的强度,但高级基本衍射对应的卫星斑点并不消失。随着形变波变强,可观察到的卫星衍射数目增加。

实际上成分调制也会同时有相同周期的位移调制,要严格区分它们既不可能也无意义。

1.10.6 平移界面调制

下面讨论周期性出现的平移界面的情况。基本结构假设被分割为薄片,即模块。平面界面的法线为 $\boldsymbol{e}$,间距为 Δ。基本结构的薄片之间的界面发生同样的位移 $\boldsymbol{R}_0$。调制波矢 $\boldsymbol{q}=(1/\Delta)\boldsymbol{e}$。令在 $\boldsymbol{r}_n$ 处的散射中心相对于原点处的散射中心的位移为 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}_n)$。这函数有如下性质:

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}_n + N\Delta\boldsymbol{e}) = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}_n) + N\boldsymbol{R}_0 \tag{1-232}$$

式中,N 是整数。此关系来自在每个界面 $\boldsymbol{R}_0$的可加和性。定义

$$\boldsymbol{T}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) - (\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{R}_0 \tag{1-233}$$

如果(1-232)式满足的话,它是周期性的。显然

$$\boldsymbol{T}(\boldsymbol{r} + \Delta\boldsymbol{e}) = \boldsymbol{T}(\boldsymbol{r}) \tag{1-234}$$

$\boldsymbol{T}$ 沿 $\boldsymbol{e}$ 的周期为 $\Delta=1/q$。函数 $\exp[-2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{T}(\boldsymbol{r})]$ 也是周期性的,且与 $\boldsymbol{T}(\boldsymbol{r})$ 有相同周期。可展开为:

$$\exp[-2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{T}(\boldsymbol{r})] = \sum_m A_m(\boldsymbol{h})\exp(2\pi i m\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{1-235}$$

衍射束的振幅可从对每个散射单元求和而得

·p. 103·

$$A(\boldsymbol{h}) = \sum_n f_n(\boldsymbol{h})\exp\{-2\pi i\boldsymbol{h}\cdot[\boldsymbol{r}_n + \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}_n)]\} \tag{1-236}$$

考虑(1-233),(1-235)及(1-236)式的关系

$$A(\boldsymbol{h}) = \sum_n \sum_m f_n A_m(\boldsymbol{h})\cdot\exp\{-2\pi i[\boldsymbol{h} + m\boldsymbol{q} + (\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{R}_0)\boldsymbol{q}]\cdot\boldsymbol{r}_n\} \tag{1-237}$$

对 n 的求和导致在下述位置的衍射峰

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{h} + (m + \boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{R}_0)\boldsymbol{q} \quad (m \text{ 为整数}) \tag{1-238}$$

长周期结构的衍射图在 $\boldsymbol{h}$ 有主峰。每个基本衍射束 $\boldsymbol{h}$ 带着一列等间距的卫星斑点 $m\boldsymbol{q}$

$=m/\Delta$，卫星斑点垂直于平移界面。线性系列相对于基本衍射的位置移动了点之间距离的 $\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{R}_0$这么多份额。如果基本结构已知，界面调制结构可以从衍射图的几何推断出来。界面的取向垂直于卫星斑点列，界面间距反比于卫星斑点间距，$\boldsymbol{R}_0$在衍射矢上的投影可从卫星斑点相对于基本衍射移动份额推断出来。这种分析的应用例子见1.12.11节。

关于平移界面调制结构的综述参看 Van Landuyt 等(1970)和 Amelinckx 等(1984)。

1.11 二元系短程序

1.11.1 引言

漫散射起源于许多种现象，本章不打算讨论所有的机制。可以区分两种主要的类型：由于声子散射的热漫散，即动力学无序；由于静态无序的漫散射，即短程序。原则上可从具有单胞分辨水平的高分辨像加以区分。如果像的光学衍射揭示出如电子衍射图一般的漫散射，无序是静态的，否则便是动态无序。因为高分辨像只能记录平均结构，所以像点排列不反映动态无序，光学衍射揭示出只有敏锐的斑点(Van Tendeloo 和 Amelinckx，1986)。

另外温度依赖关系也能区分这两种类型。热漫散射对温度依赖明显，升温增加而降温减小；静态无序与温度也有关系，但从漫散射到敏锐斑点的变化较突然而且常常发生在一定的温度。

短程序的漫散射强度分布于整个倒易空间，它是三维分布。它的强度极大通常出现在很确定的晶体学位置。在面心立方结构的二元合金短程序极大的“特殊位置”有{100}，{1/2 1/2 1/2}及{1 1/2 0}等，相应于对称元素的交截点。随着有序化进程，漫散射强度分布逐渐收缩到敏锐的超结构衍射斑点的构型，从而显示长程有序的特征。

·p. 104·

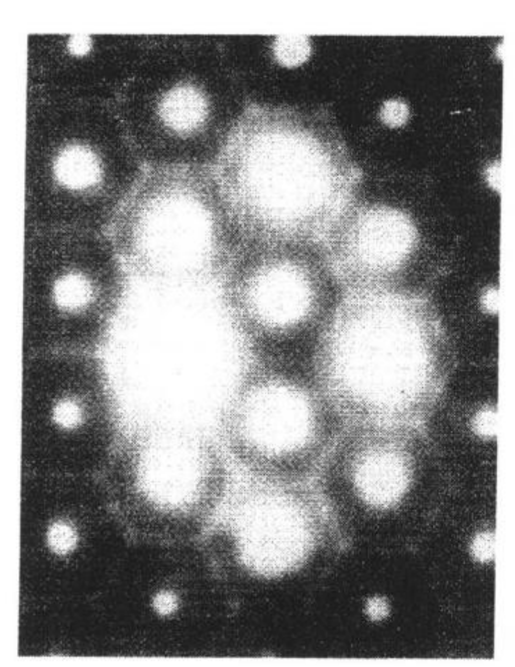


图1-87 夹层化合物 NbS_2 过渡态引起漫散射的例子

作为过渡状态漫散射开始沿着某一倒易平面或曲线集中，这些轨迹通常通过超结构斑点的位置，而后者又会从局部的强度极大显出某种构型。这种强度分布常称“过渡态”，它在某种意义上是长程有序态的前驱体(图1-87)。漫散射图有倒易点阵的平移对称性。

在过渡态中已形成局部原子构型，称“团簇”，它也是长程有序结构中的结构单元。漫散射强度表面限制了可能的原子构型。它们必须满足“团簇关系”，即有关的团簇形状与组分，团簇位置的占位等。同时也留下足够的自由以产生无序结构。

这种漫散射主要用电子衍射来研究，因为它能提供倒易空间的某个截面。下面介绍以电子衍射图解释过渡态结构的理论。

1.11.2 过渡态漫散射

考虑最简单的在单胞中仅有 A 与 B 两组元的二元系。其原子份数分别为 m_A 和 m_B，且 $m_A+m_B=1$。在 $\boldsymbol{r}_j$ 处的占位因子分别为 σ_j^A 和 σ_j^B。当 A 原子确实占据 j 位置时，σ_j^A 为1，反之为0；显然 $\sigma_j^A+\sigma_j^B=1$。

按照几何理论散射振幅可写成

$$A(\boldsymbol{h}) \equiv \sum_j (f_A\sigma_j^A + f_B\sigma_j^B)\exp(2\pi i\boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{r}_j) \tag{1-239}$$

这里求和遍及全部阵点，f_A 和 f_B 分别是两种原子的散射振幅。引入 Flinn 因子 $\bar{\sigma}_j$ 描述在平均占位的偏离

$$\bar{\sigma}_j = m_A - \sigma_j^A = \sigma_j^B - m_B, \text{这里假定 } m_A \geqslant m_B \tag{1-240}$$

代入(1-239)，将布拉格衍射峰 $A_B(\boldsymbol{h})$与漫散射 $A_D(\boldsymbol{h})$分开。写出

$$A(\boldsymbol{h}) = A_B(\boldsymbol{h}) + A_D(\boldsymbol{h}) \tag{1-241}$$

并有

$$A_B(\boldsymbol{h}) = (m_A f_A + m_B f_B)\sum_j \exp(2\pi i\boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{r}_j) \tag{1-242}$$

•p. 105•

和

$$A_D(\boldsymbol{h}) = (f_B - f_A)\sum_j \bar{\sigma}_j \exp(2\pi i\boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{r}_j)$$

第一个式子可理解为同一种原子都有着平均权重的散射振幅，其总合结果是布拉格衍射点，因为

$$\sum_j \exp(2\pi i\boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{r}_j) = \delta(\boldsymbol{h} - \boldsymbol{g}) \tag{1-243}$$

第二式描述偏离这个平均结构的散射，它代表漫散射。

注意到当 j 位置为一 B 原子占领时 $\bar{\sigma}_j=m_A$，而为一 A 原子占领时 $\bar{\sigma}_j=-m_B$。对整个点阵的平均 $\bar{\sigma}_j=\langle\bar{\sigma}_j\rangle=0$，这从$\bar{\sigma}_j$的定义看是很显然的。应指出$\langle\sigma_j^A\rangle=m_A$ 和$\langle\sigma_j^B\rangle=m_B$，所以

$$\langle\bar{\sigma}_j^2\rangle = \langle\bar{\sigma}_j\bar{\sigma}_j\rangle = \langle(m_A - \sigma_j^A)(\sigma_j^B - m_B)\rangle = m_A m_B \tag{1-244}$$

当 $\boldsymbol{h}=\boldsymbol{g}_i$ 时，因为$\boldsymbol{g}_i \cdot \boldsymbol{r}_j$=整数，且 $\exp(2\pi i\boldsymbol{g}_i \cdot \boldsymbol{r}_j)=1$，这样漫散射在布拉格衍射点就消失了。

$$A_D(\boldsymbol{g}) = (f_B - f_A)N\langle\bar{\sigma}_j\rangle = 0 \tag{1-245}$$

N 为点阵阵点的数目。

约化了的漫散射振幅，定义为 $A_D(\boldsymbol{h})/(f_B-f_A)$，变成

$$a(\boldsymbol{h}) = \sum_j \bar{\sigma}_j \exp(2\pi i\boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{r}_j) \tag{1-246}$$

这样漫散射强度可表示为傅里叶级数，Flinn 因子是阵点 $\boldsymbol{r}_j$ 的傅里叶系数。$\boldsymbol{r}_j$ 是点阵矢，$a(\boldsymbol{h})$有着倒易点阵的平移对称性，所以

$$\sum_j \bar{\sigma}_j \exp[2\pi i(\boldsymbol{h} + \boldsymbol{g}) \cdot \boldsymbol{r}_j] = \sum_j \bar{\sigma}_j \exp(2\pi i\boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{r}_j) \tag{1-247}$$

因为$\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{r}_j$ 为整数。

既然漫散射轮廓有倒易点阵的平移对称性，其轨迹方程也可以写成傅里叶级数(De Ridder 等，1976，1977；De Ridder，1978)

$$f(\boldsymbol{h}) = \sum_k \omega_k \exp(-2\pi i \boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{r}_k) \tag{1-248}$$

漫散射 $a(\boldsymbol{h})$只有沿着轨迹 $f(\boldsymbol{h})=0$才不为零，即

$$a(\boldsymbol{h})f(\boldsymbol{h}) \equiv 0 \tag{1-249}$$

这并不意味着沿 $f(\boldsymbol{h})$全都有强度。

写开来

$$\sum_j \sum_k \omega_k \bar{\sigma}_j \exp[2\pi i \boldsymbol{h}(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k)] \equiv 0 \tag{1-250}$$

由于 $\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k$ 仍然是点阵矢量，在(1-250)式中改写 $\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k \to \boldsymbol{r}_j$；这相当于在指标中作替代 $j-k \to j$ 和 $j \to j+k$，于是

$$\sum_j \left(\sum_k \omega_k \bar{\sigma}_{j+k} \right) \exp(2\pi i \boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{r}_j) \equiv 0 \tag{1-251}$$

因为指数函数的模为1，所以上式只有当所有系数都是零才成立。

$$\sum_j \omega_k \bar{\sigma}_{j+k} = 0 \tag{1-252}$$

这是一个 Flinn 因子的线性齐次方程，它赋予由(1-248)所描述的集$\{r_k\}$所规定的团簇位置的占位条件。

•p. 106•

下面对立方系的二元系的某些例子说明上述理论的应用。在这样的系统里常可以看到像图1—88那样的漫散表面。在较好的近似下它的形状可在 h,k,l 空间用下述方程解析地表示

$$\cos\pi h + \cos\pi k + \cos\pi l = 0 \tag{1-253}$$

或用指数形式表示

$$\exp(\pi i h) + \exp(-\pi i h) + \exp(\pi i k) + \exp(-\pi i k) + \exp(\pi i l) + \exp(-\pi i l) = 0 \tag{1-254}$$

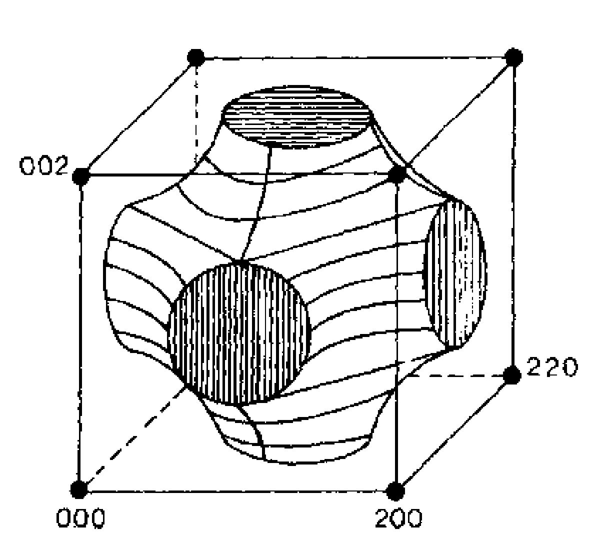


图1-88 八面体团簇漫散射强度分布曲面的示意图

与(1-248)式相比较可认为 $\omega_k=1$，团簇矢量 $\boldsymbol{r}_k$ 为±(1/2)[100]；±(1/2)[010]和±(1/2)[001]。

通过改写成下面的样子可能更明显些，$\pi i k = 2\pi i[hkl]\cdot(1/2)[010]$。团簇矢量描述围绕每个参考阵点的八面体顶点位置。团簇关系说明 Flinn 因子 $\bar{\sigma}_j$ 之和必须为零，$\sum \sigma_j=0$。这表明所有中心在一个任意阵点的八面体必须具有宏观的成分，而这也与下述事实相符，即漫散强度轮廓通过超结构衍射点的位置。这条件在长程有序结构中当然满足，因为单胞具有宏观成分。而在较小的团簇中这条件就显得苛刻了。

作为一个极端，当团簇大到整个晶体，

显然满足条件 $\sum_j \bar{\sigma}_j = 0$。由(1-249)式把此条件应用于下述情况也能得到：

$$a(\boldsymbol{h})\sum_j \delta(\boldsymbol{h}-\boldsymbol{g}_j) \equiv 0$$

对应的团簇关系可得 $\sum_j \bar{\sigma}_j = 0$。这说明在倒易空间除阵点外，到处都可发生漫散射。

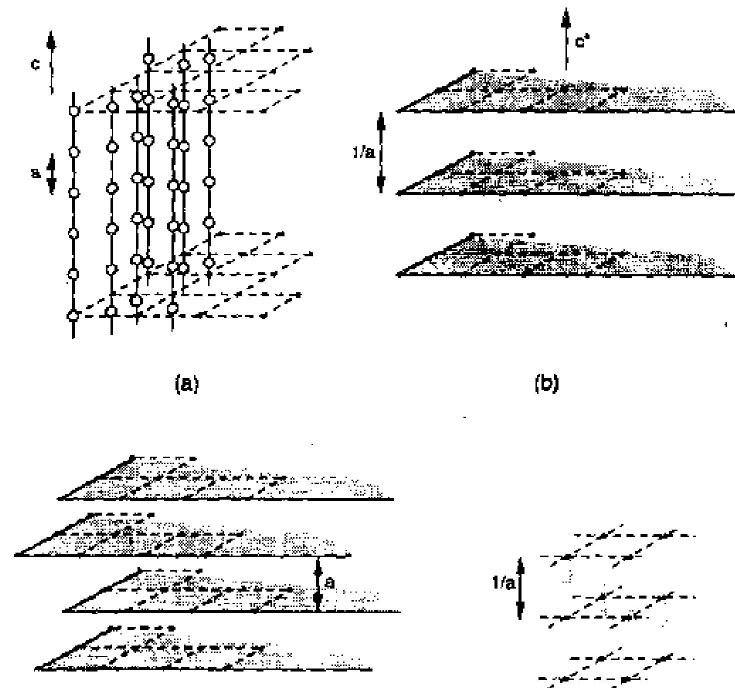


图1-89 两种无序形态引起的漫散射。(a)正空间中散射中心等间距排列成线而线成平行取向但无规分布；(b)倒易空间中漫散射平面；(c)正空间中等间距层的一维无序；(d)倒易空间中漫散射线

1.11.3 应用事例

1.11.3.1 漫散射平面

最简单的情况是与[100]方向垂直的漫散射平面(图1-89a，b)。其方程式为 $\sin\pi h = 0$ 或 $\exp(\pi i h) - \exp(-\pi i h) = 0$，导致关系 $\bar{\sigma}_{100} = \bar{\sigma}_{\bar{1}00}$。

这意味着有序只沿着[100]方向，但线列之间的相对位置却是无规的。

1.11.3.2 漫散射线

第二个例子是(001)层的一维无序堆垛(图1-89c，d)。在倒易空间里漫散线沿[001]*。漫散射的几何是两个平面 $\sin\pi h = 0$，$\sin\pi k = 0$的交截线；相应的团簇关系 $\bar{\sigma}_{100} = \bar{\sigma}_{\bar{1}00}$；$\bar{\sigma}_{010} = \bar{\sigma}_{0\bar{1}0}$也必须同时满足。这些关系意味着有序发生在(001)层内，但有序层之间的接续关系却是无规的。

众所周知的具体事例是面心立方晶体(111)密排层的层错。对于面心立方堆垛和六角密排堆垛共同的反射保持明锐之外，其它反射则沿垂直于密排层方向漫散成线。有一个简单的法则来推断当层错发生时哪些反射将会漫散。如果层错矢量在完整点阵中为 $\boldsymbol{R}_0$，则 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}_0 \neq$ 整数的反射将变得漫散。这是因为 $\boldsymbol{R}_0$位移影响了 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}_0 \neq$ 整数的反射的结构因子 $F(\boldsymbol{g})$。对于立方密堆结构 $\boldsymbol{R}_0 = (1/6)[11\bar{2}]$，即 $h+k-2l = 6n$ 的反射保持明锐；其它将变得漫散。

•p.108•

1.11.4 短程序参数

对(1-254)式作傅里叶反变换可得

$$\sigma_j = (1/V^*)\int_{V^*} a(\boldsymbol{h})\exp(-2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_j)\mathrm{d}\boldsymbol{h} \tag{1-255}$$

这里积分取整个倒易单胞 V^*。漫散射的约化强度为

$$I(\boldsymbol{h}) = \sum_{l}\sum_{l'}\bar{\sigma}_l\bar{\sigma}_{l'}\exp[2\pi i\boldsymbol{h}\cdot(\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}_{l'})] = N\sum_{j}\langle\bar{\sigma}_l\bar{\sigma}_{l+j}\rangle\exp(2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_j) \quad (1\text{-}256)$$

Flinn 操作因子乘积与 Warren-Cowley 短程序参数 α_{0j}(Cowley,1950)的关系是

$$\alpha_{0j} = \frac{\langle\bar{\sigma}_l\bar{\sigma}_{l+j}\rangle}{\langle\bar{\sigma}_l^2\rangle} = \frac{\langle\bar{\sigma}_l\sigma_{l+j}\rangle}{m_A m_B} \quad (1\text{-}257)$$

(1-256)式的傅里叶反变换导致:

$$\alpha_{0j} = \frac{1}{m_A m_B N V^*}\int_{V^*} I(\boldsymbol{h})\exp(-2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r})d\boldsymbol{h} \quad (1\text{-}258)$$

这表达式原则上允许通过漫散射强度测量来求得短程序参数。

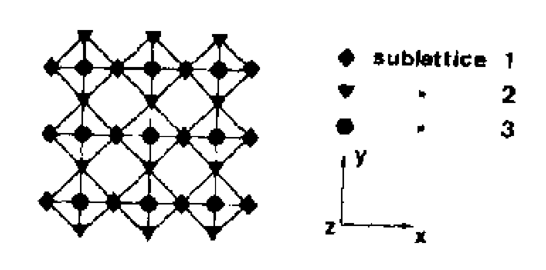


图1-90　共角顶的八面体沿 z 方向看的配置,三个亚点阵已分开标注

1.11.5　由于取向无序的漫散射

取向无序也可以造成集中于简单几何轨迹的漫散射。例如,某些钙钛矿结构在高温时氧八面体角顶的刚性连接会出现取向无序排列,在倒易空间中表现为漫散射线或平面。

参看图1-90的共角顶八面体构型。八面体绕任意轴的微小倾转可分解为绕互相垂直的三个轴 x,y 和 z 的倾转。绕其中一轴的倾转使位于轴上的原子不位移而其它都会移动。因此可以把位于四次轴 x,y 和 z 上的氧原子点阵分解为三个亚点阵1、2和3(图1-90)。于是在亚点阵1的原子 j 的位移可写作

$$\delta\boldsymbol{r}_j = \sigma_j^{(y)}\delta y\boldsymbol{e}_y + \sigma_j^{(z)}\delta z\boldsymbol{e}_z \quad (1\text{-}259)$$

这里 $\boldsymbol{e}_z$ 和 $\boldsymbol{e}_y$ 是沿 z,y 轴的单位矢,δz,δy 是在相应方向位移的量值。既然位移是由于刚性连接的八面体转动所产生的,可以认为所有原子的 δz,δy 有相同的值。位移的符号当然有正有负,也就是说公式(1-259)中的因子 $\sigma_j^{(y)}$ 和 $\sigma_j^{(z)}$ 只能取+1或-1。

·p. 109·

这样可以对一个亚点阵进行计算,类似地,也可以对其它亚点阵进行计算。由亚点阵1在 $\boldsymbol{h}$ 方向上的散射振幅可对位于 $\boldsymbol{r}_j$ 的所有原子求和而得

$$a(\boldsymbol{h}) = f_o(\boldsymbol{h})\sum_j\exp[2\pi i\boldsymbol{h}\cdot(\boldsymbol{r}_j + \delta\boldsymbol{r}_j)] \quad (1\text{-}260)$$

$f_o(\boldsymbol{h})$是氧原子的散射振幅;$\boldsymbol{h}$ 是倒易空间的位矢,通过定义 $\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{e}_x = h$;$\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{e}_y = k$ 和 $\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{e}_z = l$ 可将(1-260)改写为

$$a(\boldsymbol{h}) = f_o(\boldsymbol{h})\sum_j\exp(2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_j)\cdot\exp[2\pi i(\sigma_j^{(y)}k\delta y + \sigma_j^{(z)}l\delta z)] \quad (1\text{-}261)$$

类似的表达式也适用于亚点阵2和3,注意到

$$\exp(2\pi i\sigma_j^{(y)}k\delta y) = \cos(2\pi\sigma_j^{(y)}k\delta y) + i\sin(2\pi\sigma_j^{(y)}k\delta y) \quad (1\text{-}262)$$

因为余弦是偶函数,正弦是奇函数,所以

$$\exp(2\pi i\sigma_j^{(y)}k\delta y) = \cos(2\pi k\delta y) + i\sigma_j^{(y)}\sin(2\pi k\delta y) \quad (1\text{-}263)$$

对 δz 的项也可写出类似的表达式,只需要进行 $y\rightarrow z$,$k\rightarrow l$ 的替代。散射振幅可写出:

$$a(\boldsymbol{h}) = f_o(\boldsymbol{h})\sum_j\exp(2\pi i\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_j)$$
$$\times[\cos(2\pi k\delta y) + i\sigma_j^{(y)}\sin(2\pi k\delta y)]$$

$$\times\left[\cos(2\pi l\delta z)+\mathrm{i}\sigma_j^{(z)}\sin(2\pi l\delta z)\right] \tag{1-264}$$

该表达式包括四项

$$a(\boldsymbol{h})/f_o(\boldsymbol{h})=c_k c_l\sum_j \exp(2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_j) \tag{1-265a}$$

$$+\mathrm{i}c_k s_l\sum_j \sigma_j^{(z)}\exp(2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_j) \tag{1-265b}$$

$$+\mathrm{i}c_l s_k\sum_j \sigma_j^{(y)}\exp(2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_j) \tag{1-265c}$$

$$-s_k s_l\sum_j \sigma_j^{(y)}\sigma_j^{(z)}\exp(2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_j) \tag{1-265d}$$

式中，c_k, c_l, s_k, s_l 分别是下式的简写

$$c_k=\cos(2\pi k\delta y);c_l=\cos(2\pi l\delta z)$$

$$s_k=\sin(2\pi k\delta y);s_l=\sin(2\pi l\delta z)$$

(1-265)式中(a)项代表不变形结构的布拉格峰，其振幅被 $c_k c_l$ 因子弱化，但因为倾转角小，这些因子的值与1很接近。

(1-265)式中的其它项代表漫散射，注意这些项的每一个都与(a)项有相同的形式，因此每一项都对应于漫散射强度轨迹中不同的部分。下面说明如何解释这些项并从中导出漫散射的轨迹。与上面所用的直接法从漫散射的几何推导出团簇关系不同，下面是从占位参数的知识来推导出几何轨迹。

(1-265)式中的(b)项考虑绕 y 轴转动在 z 方向的位移，而(c)项则是考虑绕 z 轴转动在 y 方向的位移。最后一项另外考虑。

由于八面体角顶相连的刚性特征，绕 y 轴产生的 z 向位移对于沿 x 方向的相邻氧原子是符号相反的，表示为 $\sigma_{100}^{(z)}=-\sigma_{000}^{(z)}$。类似地可以认为绕 x 轴产生的 z 向位移对于沿 y 方向的相邻氧原子是符号相反的，表示为 $\sigma_{001}^{(z)}=-\sigma_{000}^{(z)}$。

因此占位因子间存在下述关系

$$\sigma_{100}^{(z)}+\sigma_{000}^{(z)}=0$$

$$\sigma_{001}^{(z)}+\sigma_{000}^{(z)}=0 \tag{1-266}$$

当 $\omega_{100}=\omega_{000}=1$ 和 $\omega_{001}=\omega_{000}=1$ 时上式具有与(1-252)式一样的形式。知道了 ω 的值，几何轨迹就可写出方程(1-248)的形式，如

$$\exp(-2\pi\mathrm{i}h)+1=0$$

$$\exp(-2\pi\mathrm{i}l)+1=0$$

或

$$h=n+1/2,l=n+1/2\ (n\text{ 为整数})$$

这些代表了平行于立方面 $x=0,z=0$ 的平面。两个关系必须同时成立，这就代表了通过立方中心平行于 y 轴的直线。

第三项是考虑绕 z 轴转动在 y 方向位移造成的漫散射。按上面的讨论，现在有 $\sigma_{100}^{(y)}+$

$\sigma^{(y)}$ [illegible] 0 类似地，绕 [illegible] 轴转动造成 [illegible] 方向位移在 [illegible] 方向相邻氧原子的转动，其符号关系是

即是一套通过立方中心沿 z 方向的直线。

(1-265)式最后一项其系数是占位参数的乘积，需要稍详细的讨论。

对于角顶刚性连接的八面体，按以前的讨论有下述关系：

$$\sigma_{100}^{(z)} = -\sigma_{000}^{(z)};\ \sigma_{001}^{(z)} = -\sigma_{000}^{(z)};\ \sigma_{100}^{(y)} = -\sigma_{000}^{(y)};\ \sigma_{010}^{(y)} = -\sigma_{000}^{(y)}$$

由此可得

$$\sigma_{100}^{(y)}\sigma_{100}^{(z)} = \sigma_{000}^{(y)}\sigma_{000}^{(z)}$$

所以

$$\omega_{100} = 1;\ \omega_{000} = 1$$

对应的轨迹是

$$\exp(-2\pi ih) - 1 = 0 \text{ 或 } h = n\ (n\text{ 为整数})$$

这是一套平行于 $h=0$的面。在亚点阵1由于取向无序产生的漫散射的完全轨迹示意于图1-91。对于亚点阵2和3的情况也可求出漫散射的轨迹。于是得出结论：漫散射强度轨迹通过基本衍射斑沿三族立方面；还有漫散射强度线通过立方中心沿立方棱边方向。这就是在某些钙钛矿结构高温相中观察到的漫散射。

本节讨论的基本文献可参考 Verwerft 等(1988，1989)。

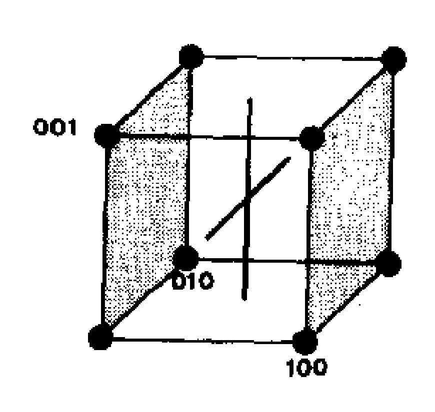


图1-91 钙钛矿结构中一个氧亚点阵中取向无序产生的漫散射强度轨迹。真正的衍射图是三个这样变体的叠加

1.11.6 位移无序

上述分析方法可以推广到由于位移无序产生的漫散射。例如 ω 相前驱体的漫散射是出于 ω 相的各取向及平移变体在形核阶段的无规分布。这样团簇关系事实上已由母相模型事先确定了。当最小的团簇小到可以与体心立方结构的单胞相比较时，所有(1/2)〈111〉型位移之和应为零。这种关系在长程有序的 ω 相的每个变体中都是满足的。如果回顾(1-252)式中的系数 ω，可得 $\omega_j=1$。考虑团簇矢量0和(1/2)〈111〉矢量的对称关系，从(1-248)式可写出漫散射强度表面的轨迹方程为$1+\sum\exp[-\pi i(h+k+l)]=0$，这里求和包括八项，即考虑到 h,k,l 的所有符号结合。可写成(Van Dyck 等，1989)：

$$\cos\pi h \cdot \cos\pi k \cdot \cos\pi l = -\frac{1}{8} \tag{1-267}$$

此轨迹是球心在立方中心及立方棱边中点的椭球面；球直径在立方棱边方向约为 $0.92a^{-1}$。此轨迹与实验结果十分符合。

·p.111·

1.11.7 散射中心非周期排列

1.11.7.1 引言

从衍射的角度散射中心(即原子面)的非周期排列有两大类：

一种称均匀的。其中可找出平均的间距 Δ，它处于两个周期分别为 S，L 的结构块的间距之间，$S<\Delta<L$，S，L 之间可以是无公度的。综合的序列可能是非周期的，但无疑是长程

有序的，因为整个序列是由确定的算法定义的，如 Fujiwara 波(Fujiwara，1957)，切与投影法，切开法(Elser，1985，1986；Duneau 和 Katz，1985；Frangis 等，1990)。

另一种序列是随机的，例如在位置 $x_n=nd$(n 为整数)上发现散射中心是靠几率的，譬如说在 $x=0$处有一个散射中心，则在另一处再找到散射中心则依赖对关系函数。这时序列不是长程有序的。在第一种情况衍射依然是明锐的，虽然其位置可以在无公度位置上；第二种情况给出宽化的衍射峰，卫星反射的级数愈高，峰愈宽。

在二十面体准晶中就有两种不同间距的原子面作均匀排列，但是非周期的。所以尽管准晶的原子面不构成点阵，尽管平行原子面不是等间距序列，但仍然给出明锐衍射的基本原因就在这里(也请参看1.12.5节)。下面用一维模型讨论两种类型的衍射效应。

1.11.7.2　均匀序列

设 Δ 为平均间距，m 是长间距 L 的份额，$1-m$ 是短间距 S 的份额，于是有

$$\Delta=(1-m)S+mL$$

并可推出

$$m=\frac{S-\Delta}{S-L}\text{ 和 }1-m=\frac{\Delta-L}{S-L}\qquad(1\text{-}268)$$

如果序列中有 n 个结构块，总长度为 $n\Delta$。长结构块的最靠近个数为 nm，短结构块个数 $n(1-m)$。但这两个数不一定是整数，因此由上述"个数"乘以结构块长度再加起来的总和 x_n 实际上是形式运算后的整数部分。写开来是

$$x_n=n\Delta-[L\{nm\}+S\{n(1-m)\}]\qquad(1\text{-}269)$$

这里$\{z\}$表示 z 的分数部分。由于$\{n\}=0$，所以

$$x_n=n\Delta+(S-L)\{nm\}\qquad(1\text{-}270)$$

x_n 一般来说不是 n 的周期数，即使表达式$\{zm\}$对于 z 是周期的，且周期为$1/m$。这一点可以从下式看得更清楚：

•p. 112•

$$\left\{\left(z+\frac{1}{m}\right)m\right\}=\{zm+1\}=\{zm\}$$

因为$\{zm\}$是以$1/m$ 为周期的，则其指数函数 $\exp(2\pi i\alpha\{zm\})$也是有同样周期的函数。下面还要用到这个函数。展开指数函数为傅里叶级数

$$\exp(2\pi i\alpha\{zm\})=\sum_p A_p\exp(-2\pi impz)\qquad(1\text{-}271)$$

用通常的程序可得傅里叶系数。对上述式两边同乘 $\exp(2\pi imqz)\mathrm{d}z$ 并对一个周期积分，从 $-1/(2m)$到$+1/(2m)$

$$\int_{-1/(2m)}^{+1/(2m)}\exp[2\pi i(\alpha\{zm\}+mqz)]\mathrm{d}z$$

$$=\sum_p\int_{-1/(2m)}^{1/(2m)}A_p\exp[2\pi i(q-p)mz]\mathrm{d}z$$

右边只有在 $p=q$ 时得到 A_p/m，余为零；左边当 $q\to p$ 时积分出 $\sin[\pi(p+\alpha)]/[m\pi(p+\alpha)]$。这里用到了关系$\{zm\}=zm-[\![zm]\!]$，而$[\![zm]\!]$表示 zm 的整数部分。(1-271)式变为

$$\exp(2\pi i\alpha\{zm\}) = \sum_p \frac{\sin[\pi(\alpha + p)]}{\pi(\alpha + p)}\exp(-2\pi i pzm) \tag{1-272}$$

在位置 x_n 有着散射因子 $f(h)$的直线排列的散射中心的衍射振幅为(1-210)及(1-270)式

$$A(h) = f(h)\sum_n \exp(2\pi i h n\Delta)\cdot\exp[-2\pi i h(L-S)\{nm\}]$$

或利用(1-272)式的傅里叶展开及 $\alpha=-h(L-S)$及 $z\equiv n$

$$A(h) = f(h)\sum_p \frac{\sin[\pi(p+\alpha)]}{\pi(p+\alpha)} \times \sum_n \exp[-2\pi i n(-h\Delta + pm)]$$

对 n 求和在$-h\Delta+pm=l$ 位置得到明锐峰，这里 l 是整数。于是在 $h=-(l/\Delta)+p/(\Delta/m)$ 处或从(1-268)式改写成下式处得到明锐衍射：

$$h = -\frac{l}{\Delta} + p\frac{S-\Delta}{\Delta(S-L)} \tag{1-273}$$

衍射图包括基本衍射和卫星衍射。前者位于 $h=-l/\Delta$ $(p=0)$，间距为$1/\Delta$等于平均间距的倒数。这些点仅依赖于一个指标 l。

它们的振幅为

$$A(h) = f(h)\frac{\sin\pi\alpha}{\pi\alpha}\sum_n \exp(2\pi i n h\Delta) \tag{1-274}$$

代入 $h=-l/\Delta$，得

$$A(h) = \sum_l Nf(h)\frac{\sin[\pi h(L-S)]}{\pi h(L-S)}\delta\left(h+\frac{l}{\Delta}\right) \tag{1-275}$$

式中，N 是散射中心的数目。如果 $L=S$，导致晶体点阵常见的 $A(h)=Nf(h)\sum_l \delta(h+l/\Delta)$。

卫星衍射的位置见(1-273)式，由两个指标 l,p 表征。其振幅为

$$A(h) = \sum_{l,p} Nf(h)\frac{\sin\{\pi[p-h(L-S)]\}}{\pi[p-h(L-S)]}\cdot\delta\left\{h-\left[-\frac{l}{\Delta}+\frac{p}{(\Delta/m)}\right]\right\} \tag{1-276}$$

卫星衍射间距是 m/Δ，小于基本衍射的间距；它们的位置取决于基本衍射，这也是被取名为卫星斑的原因。

·p. 113·

如果 m 是有理数，衍射图是有公度的；如果 m 是无理数，衍射图是非公度的。

常见的情况有 $L=(k+1)a$，$S=ka$，这里 k 是整数，a 是基本结构的点阵常数。可得

$$\frac{S-\Delta}{(S-L)\Delta} = \frac{\Delta - ak}{a\Delta} \text{ 和 } h = -\frac{l}{\Delta} + p\left[\frac{l}{a} - \frac{k}{\Delta}\right]$$

$$h = \frac{p}{a} + \frac{-l-kp}{\Delta}$$

引入两个新的整数指标 r 和 s，定义为 $p\equiv r$，$-l-kp\equiv s$，可得

$$h = \frac{r}{a} + \frac{s}{\Delta} \tag{1-277}$$

这时两套衍射斑分为间距为$1/a$，位置在 r/a 的基本衍射和间距为$1/\Delta$，位置在 s/Δ 的卫星衍射。

在图1-131和1-132的特殊情况：$\Delta=(9/4)a$，$k=2$，$m=1/4$，$1-m=3/4$，$L=3a$ 和 $S=2a$。结构块的顺序是$222\bar{3}$。衍射图的中心行由 $h=(r/a)+(4/9)(s/a)$给出；$s=0$的点是基

本衍射。

1.11.7.3 几率序列

考虑散射中心在线列中 $x_n=nd$ 的潜在位置。每个位置或被占领或是空缺(Van Dyck 等,1979)。位置 i 的占据状态由占位因子 σ_i 描述,它在 x_i 被占时为1,空缺时为零。假定原点 x_0 已被占据,在其右边的第 i 个位置 x_i 找到被占据状态的几率为 β_i,用它来描述对关系,并假设对于第一、第二、第三等等近邻的对关系函数是独立的。在原点右边的 x_i 处找到第二占据位的几率为 $\sum_j \beta_j\beta_{i-j}$。依此类推在 x_i 找到第三占位的几率为 $\sum_{j,h}\beta_j\beta_h\beta_{i-j-h}$。在原点右边 x_i 处找到被散射中心占据的几率为

$$\alpha_i^+ = \beta_i = \sum_j \beta_j\beta_{i-j} + \sum_{j,h}\beta_j\beta_h\beta_{i-j-h} + \cdots \tag{1-278}$$

此表达式考虑到原点与 i 位置之间可能是0占位、1占位、2占位等等情况。

在(1-246)式已给出过散射束的归一化散射振幅为

$$\frac{A(\boldsymbol{h})}{f(\boldsymbol{h})} \equiv a(\boldsymbol{h}) = \sum_i \sigma_i \exp(2\pi i h x_i) \tag{1-279}$$

归一化的强度为

$$I(h) = \sum_j \sum_k \sigma_j\sigma_k \exp[2\pi i h(x_j - x_k)]$$

注意到可令 $x_k=x_j+x_i$,即 $k=j+i$

$$I(h) = N\sum_i \alpha_i \exp(-2\pi i h x_i) \tag{1-280}$$

其中

$$\alpha_i = \frac{1}{N}\sum_j \sigma_j\sigma_{j+i} = \langle\sigma_0\sigma_i\rangle \tag{1-281}$$

此处 N 为列中位置数目,并且 $\alpha_0=1$。

•p. 114•

下面考虑两种极端的情况:

(i)完全无序:位置的 m 份额是由散射中心无规占据着。

(ii)完全有序,周期为 $X=N_0d$。

在第一种情况对所有 $i\neq 0$,$\alpha_i=m$,自然 $\alpha_0=1$;从(1-280)式及 $x_i=nd$ 可得

$$I(h) = N(1-m) + Nm\sum_n \exp(-2\pi i h n d) \tag{1-282}$$

第一项来自 $\alpha_0=1$,代表恒定的背景。第二项是布拉格衍射峰,位于 nh 处,$h=1/d$。

对于第二种情况,$\sigma_i=\sigma_{i+N_0p}$,(p 为整数),归一化振幅为

$$a(h) = \sum_i \sigma_i \exp(-2\pi i h x_i)$$

考虑到 $X=N_0d$,式子改写成

$$\begin{aligned} a(h) &= \sum_{i=0}^{N_0-1}\sum_p \sigma_{i-pN}\exp[-2\pi i h(x_i+pX)] \\ &= \left[\sum_{i=0}^{N_0-1}\sigma_i\exp(-2\pi i h x_i)\right]\cdot \sum_p \exp(-2\pi i h p X) \end{aligned} \tag{1-283}$$

方括号内是超点阵单胞的结构因子，其后一项求和导致超结构的布拉格衍射峰，位置在 ph，周期为 $h=1/(N_0d)=1/X$（p 为整数）。

下面考虑散射中心的无序序列，这里的散射中心可以是被占领列中的空位，或者是近于完全空的列中的原子。补偿屏的 Babinet 定理称，这两种情况的衍射图是类似的。(1-280)式中的 α_i 代表当原点已被占据的情况下在位置 i 中发现一个散射中心的几率，即 α_i 是一系列几率之和，与(1-278)式的 α_i^- 类似，可写出 $\alpha_i^-=\alpha_{-i}^+$ 的表达式

$$\alpha_i^- = \sum_j \beta_j\beta_{-i-j} + \sum_{j,h} \beta_j\beta_h\beta_{-i-j-h} + \cdots \tag{1-284}$$

(1-280)式的强度表达式现在改写成

$$I(h) = N\sum_i\left(\beta_i + \sum_j \beta_j\beta_{i-j} + \sum_{j,k}\beta_j\beta_k\beta_{i-j-k} + \cdots\right)\exp(-2\pi i h x_i) \tag{1-285}$$

先考虑双重求和的项

$$\sum_i\sum_j \beta_i\beta_{i-j}\exp(-2\pi i h x_i) \tag{1-286}$$

考虑到 $k=i-j$ 和 $x_k=x_i-x_j$，可将求和分开

$$\sum_j \beta_j\exp(-2\pi i h x_j)\sum_k \beta_k\exp(-2\pi i h x_k) \tag{1-287}$$

注意到两个求和只是下标换了一下，实际是一个内容的式子。引入简写

$$f\equiv f(h)\equiv\sum_j \beta_j\exp(-2\pi i h x_j)$$

将求和改用积分

$$f(h)=\int\beta(x)\exp(-2\pi i h x)\mathrm{d}x$$

显然 $f(h)$ 在很好的近似上可看成是 $\beta(x)$ 的傅里叶变换。从(1-285)式可得

$$\sum_i \alpha_i^-\exp(-2\pi i h x_i) = f(h)+f^2(h)+f^3(h)+\cdots=\frac{f(h)}{1-f(h)} \tag{1-288}$$

上式是个几何级数。对于原点左边的贡献也作同样处理

$$\sum_i \alpha_i^-\exp(-2\pi i h x_i) = \sum_i \alpha_i^+\exp(2\pi i h x_i) \tag{1-289}$$

最后求和式可解释为(1-288)的共轭，因此等于

$$f^*(h)/[1-f^*(h)]$$

·p. 115·

衍射束的总强度必须将原点、其左、其右的贡献加和

$$\frac{I(h)}{N} = 1+\frac{f}{1-f}+\frac{f^*}{1-f^*} \tag{1-290}$$

经变换后写成

$$\frac{I(h)}{N} = \frac{1-|f|^2}{(1-f)(1-f^*)} \tag{1-291}$$

假设对关系可用峰值在两占位的平均距离 Δ 处的连续函数 $\beta(x)$ 来描述，$\beta_i=\beta(x_i)$。接着引入移动分布 $p(x)$，$p_i=p(x_i)$，它与 β 有相同的形状但位于原点。于是可写出 $\beta_i=p_{i-\Delta}$，所以

$$\begin{aligned} f(h) &= \sum_i \beta_i\exp(-2\pi i h x_i) = \sum_i p_i\exp[-2\pi i h(x_i-\Delta)] \\ &= \exp(2\pi i h\Delta)\sum_i p_i\exp(-2\pi i h x) = g(h)\exp(2\pi i h\Delta) \end{aligned} \tag{1-292}$$

式中，$g(h)$是 $p(x)$的傅里叶变换

$$g(h)=\int p(x)\exp(-2\pi i h x)\mathrm{d}x$$

把(1-292)式中的 $f(h)$代入到(1-291)式中去

$$\frac{I(h)}{N}=\frac{1-g^2(h)}{1+g^2(h)-2g(h)\cos(2\pi h\Delta)} \tag{1-293}$$

在许多感兴趣的情况下，$p(x)$是一个锐的峰，其傅里叶变换 $g(h)$是一个宽化的分布，其互补函数 $\delta(h)=1-g(h)$比1小很多；即对于不是格外大的 h 值，$\delta(h)\ll 1$。这个值随 h 的增大而增大，但在峰值附近变化很缓。在(1-293)式中引入 $\delta(h)$导致

$$\frac{I(h)}{N}=\frac{\delta(h)}{1-\cos(2\pi h\Delta)+\delta^2(h)} \tag{1-294}$$

上式已在分子中略去 $\delta^2(h)$，但在分母中保留之，因为 $\cos(2\pi h\Delta)$在基本衍射峰附近 $h\simeq 1/\Delta$处很接近1，这时$1-\cos(2\pi h\Delta)$也就很小，所以分母的二次项不能忽略。

现在看一下峰附近强度分布的形状，这里对应着 $\cos(2\pi h\Delta)=1$或 $h\simeq n/\Delta$，或者说 $h_n=(n+\varepsilon)/\Delta$($n$ 是整数；$\varepsilon\ll 1$)，这里 ε 是对预期峰位的偏离。可写出

$$\cos(2\pi h\Delta)\simeq\cos[2\pi(n+\varepsilon)]\simeq\cos(2\pi\varepsilon)\simeq 1-2\pi^2\varepsilon^2$$

并有

$$I(h)=\frac{\delta(h)}{\delta^2(h)+2\pi^2\varepsilon^2} \tag{1-295}$$

由于 $I_{\max}=1/\delta(h)$，也可写出

$$I(h)=\frac{I_{\max}}{1+\dfrac{2\pi^2\varepsilon^2}{\delta^2(h)}}=\frac{I_{\max}}{1+2\pi^2\varepsilon^2 I_{\max}^2} \tag{1-296}$$

洛伦兹峰半高度处的半宽度是

$$\varepsilon_w=\delta(h)/\pi\sqrt{2}=1/I_{\max}\pi\sqrt{2}$$

这里已将峰位附近的 $\delta(h)$处理为常数。

由于 $\delta(h)$随 h 增大而变大，所以 ε_w 也是如此。峰值函数 $p(x)$愈锐，其倒易空间的 $g(h)$愈宽，$I_{\max}$随 h 变大的增加也就慢。衍射图包含着在每个基本衍射周围的卫星斑，周期为 $h=n/\Delta$。随着 n 或 h 的增大，卫星斑的峰高度下降，但宽度增加。

1.12 应用实例

1.12.1 引言

·p. 116·

已有许多文献论述电子显微术的应用。在本节中即使局限归纳在材料科学的应用，也难以胜任。因此只选取那些为电子衍射与电子显微术作出了重要贡献，而又为其它技术所不能替代的少数事例。

电子显微像的解释只有在固态现象的基础上才有意义，因此在介绍每一应用时也简要说明有关的背景。事例的选择很大程度上出于对收集到适用图像的可行性的考虑。

1.12.2 位错的精细结构

1.12.2.1 测量层错能

在大多数材料位错不是简单的线缺陷，而是一条层错或不同相位边界连带着两个或多个部分位错的组合。最简单的情况是面心立方金属的等径原子密排层之间的滑移。在(111)面上向最密排方向[$\bar{1}$10]的滑移运动宁愿沿密堆面上的凹谷进行，即分两步，每步伴随一个部分位错，头一个伯格斯矢量为 $\boldsymbol{b}_1=(1/6)[\bar{2}11]$，第二个伯格斯矢量为 $\boldsymbol{b}_2=(1/6)[\bar{1}2\bar{1}]$，两者成60°角，总效果是在滑移面(111)上沿(1/2)[$\bar{1}$10]的平移。在两个部分位错之间是一条层错，其位移矢量是两个部分位错的伯格斯矢量之一。

两个部分位错的伯格斯矢量成锐角，所以两者相互排斥。在无限的固体中，斥力与两位错距离成反比$1/d$，其量值是部分位错取向的函数，即与它们的性质是刃型或螺型有关。层错的存在对两个部分位错起吸引作用，这个力用对位错的单位长度的作用力表示，它与位错分开程度无关，在量值上等于层错能 γ。这样建立起吸引与排斥的平衡。假定斥力已知，就有可能从部分位错的平衡分开构形中推导出层错能。位错带因此是测量层错能的敏感手段，这个量用其它方法很难测量。在无限大各向同性固体中下述关系成立

$$d = d_0\left(1 - \frac{2\nu}{2-\nu}\cos 2\phi\right)$$

其中 d_0为

$$d_0 = \frac{\mu b^2(2-\nu)}{8\pi\gamma(1-\nu)}$$

式中，ϕ 是全位错伯格斯矢量与条带方向的夹角，μ 是切变模量，ν 是泊松比。

图1-92是石墨中的弯曲位错，从中可看出条带方向会引起宽度变化。测量宽度值后将宽度 d 对函数 $\cos 2\phi$ 作图，所得直线的斜率可求泊松比 ν，求出截距 d_0后利用第二个关系式可得层错能。

·p. 117·

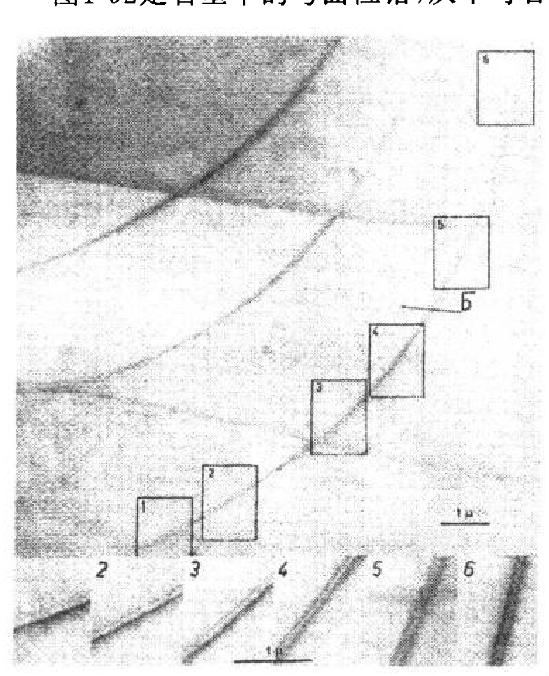


图1-92 石墨(0001)面上的弯曲位错带。局部放大图置于下部。带宽随位错线的走向而变化(Delavignette 和 Amelinckx，1962)

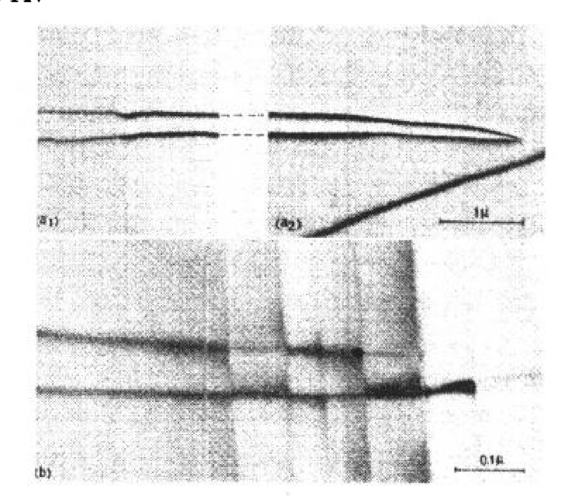


图1-93 SnS_2的宽位错条带逐渐趋近楔形膜的边缘，条带宽度随之变窄，到边缘处汇合为零(Siems 等，1962a，b)

上述方法有斥力反比于部分位错距离的假设,而这仅在无限大的固体才成立。在薄膜中,随着位错靠近表面,斥力减小,在图1-92中可看到这一点。那里楔形膜中位错穿过从厚到薄区,其条带宽度随之逐渐变小。

位错条带的能量也与它到表面的距离有关。这样位错条带跨越表面台阶时其最小能量构型不再是一直线,而是起某种折射,同时宽度也有所改变,见图1-94。折射率是台阶上下两部的能量之比。

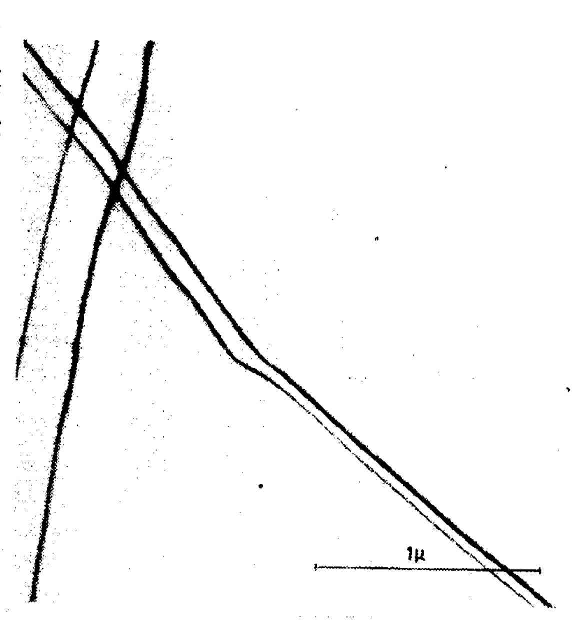


图1-94 SnS_2的宽位错条带。在通过表面台阶时产生折射,并改变宽度(Siems 等,1962a,b)

这些像证明表面效应不可忽略。测量层错能时,应选择尽可能厚的膜区,找最宽的条带去测量。窄层错带的测量最好用弱束法(Cockayne,1969,1971)。

·p. 118·

测量带宽的另一种方法是用沿部分位错线方向看过去的高分辨像。图1-95给出硅中这样的像,其中揭示出层错及部分位错的结构。在这种情况下,带宽与膜厚不那么敏感。

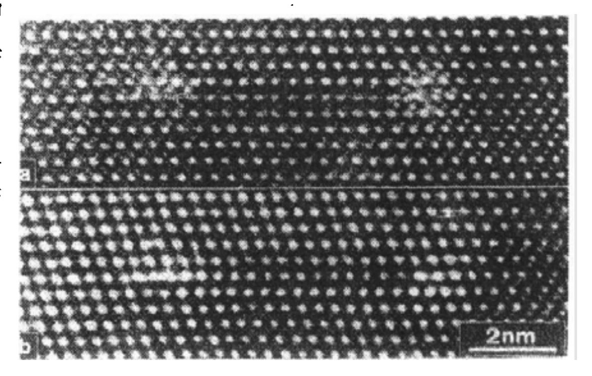


图1-95 沿位错线即密排方向看过去的硅中位错与层错的高分辨像(取自 Bender)

另一种涉及层错的几何构型,如石墨及密堆积结构中部分位错分解形成的三重条带(图1-96),以及不全位错在扩展节点中的曲率半径也可用于测量(图1-97)。在后一种情况有近似公式 $\gamma=(1/2)\mu \boldsymbol{b}^2/R$, 这里 R 是曲率半径;$\boldsymbol{b}$ 是不全位错的伯格斯矢量。更精确的关系见文献(Amelinckx,1979)。

1.12.2.2 多重带

密堆积结构合金的有序化导致在密排面上沿滑移方向形成长的平移对称性,于是条带包含着几个不全位错,由层错或不同相位畴界分隔着。超位错,此处所谓超位错是指超结构中的不全位错,其伯格斯矢量在基本点阵中是全位错,它们的平衡分隔可用上述分析方法来推导不同相位畴界能。在 Ni_4Mo 中,多达十个不全位错被层错及反相畴界相连结。

·p. 119·

在由阴离子密排层(X)与阳离子插入层组成的晶体结构中滑移位错是很有趣的,这些晶体包括 AX_2型的 CdI_2(XAXXAX)及 AX_3型的 $CrBr_3$等。滑移运动发生于两密排阴离子层之间,它们是由弱的范德瓦耳斯力键合的。位错可分解为两个或多个不全位错。虽然在发生滑移的密排层上阴离子是等价的,但夹于其中的阳离子会形成某种构型导致滑移面上的大单位网孔,这类构型由于并非所有的八面体阳离子位置都被占领(如在 $CrCl_3$,$CrBr_3$的情况),或者由于阳离子形成金属与金属键团簇(如在 $NbTe_2$,$TaTe_2$的情况)。

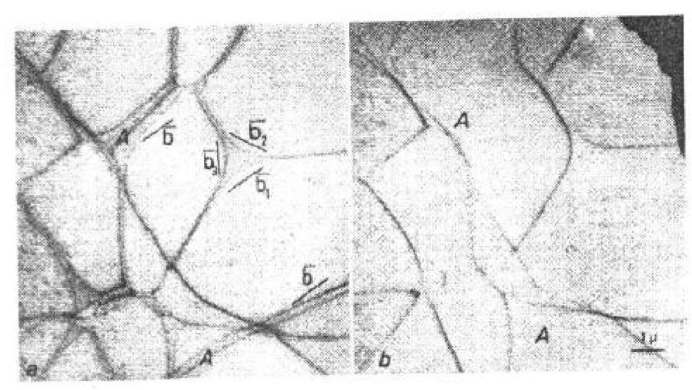


图1-96 (a)石墨中不全位错的三叉扩展节点。在A处标注出一个三叉条带节点，其中三个不全位错有着等长度的伯格斯矢量，这是由(b)中的衍衬实验确定的。显然在(a)中三个部分位错衬度不同(Delavignette 和 Amelinckx，1962)

在三氯化铬(Amelinckx 和 Delavignette，1962)已观察到多重条带包含四或六个不全位错的情况。如果滑移是通过 Shockley 不全位错在密排层上进行，则不全位错间的层错会有两种：

(i)层错扰乱了铬的排列，即仅涉及第三近邻；

(ii)层错同时扰乱了铬离子和阴离子的排列，即涉及到第二近邻。

直观看来显然第二种层错能量比较高。六重条带对应于由阴离子组成的亚点阵中的密排层沿"直"的 z 字形滑移途径的位错；它们包括两类层错交替，最外条带对应于高能量层错。这类条带已给出于图1-97。四重条带的分析与之类似。

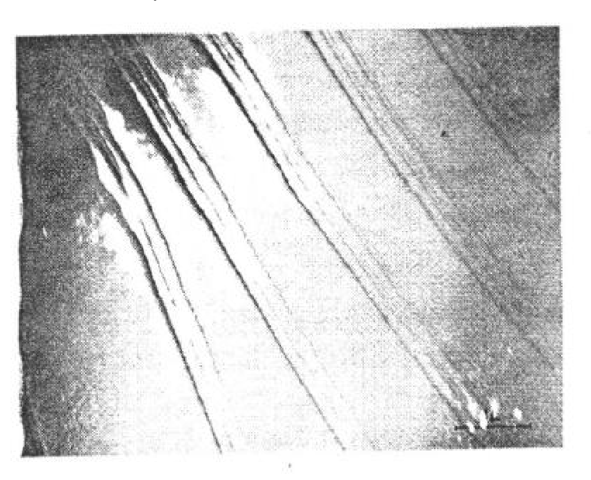


图1-97 $CrCl_3$中(0001)面上六重不全位错的条带。不全位错的伯格斯矢量形成 z 字形滑移途径(Amelinckx 和 Delavignette，1962)

在 $NbTe_2$中，其结构是变了形的 CdI_2结构，也有六重条带发生。在这种结构中铌离子形成三条密排铌列的团簇，其间距比理想的六角结构要小一些，后者只在晶体生长的高温区产生。冷却时总是产生单斜结构。滑移面上的单元网孔现在是有心矩形，它们可形成三个互成60°的变体。这样室温结构就按三个可能的铌离子团簇方向被分割成畴区。单斜对称使得在同一畴区内沿三个原来等价的密排方向变得不同了。

与矩形网孔的长边成30°的 z 字形滑移途径形成六个不全位错，而沿矩形网孔的短边的滑移途径则形成两个不全位错。伯格斯矢量都沿着位错线。所以当六重条带通过畴壁时滑移途径按相应结构改变方向。在一个畴内的六重条带在相邻的畴会转变成三个分开的二重条带。在六重条带时六个不全位错由层错连接在一起，而在三个二重条带时不全位错则互相排斥。图1-98显示了 $NbTe_2$中六重条带与一套平行的畴壁交截的情形。

·p. 120·

1.12.2.3 塑性形变：滑移位错

塑性形变早就用衍射衬度技术透彻地研究过(Hirsch 等，1965；Behtge 和 Heydenreich，1982)。高压电子显微术(1000kV 左右)对此关注更多，因为它有可能看更厚的膜，从而比在100kV 观察薄膜得到的结构更加接近块状试样的情况。图1-99给出用高压电子显

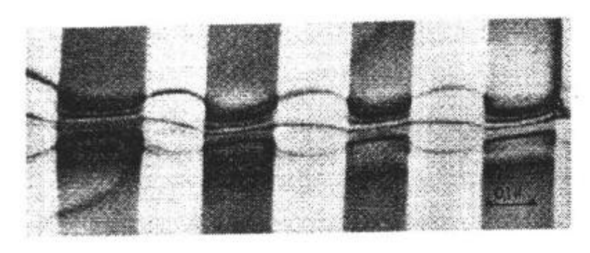


图1-98　$NbTe_2$中不全位错的六重条带与60°取向畴交截。在一半的畴区中，六重条带变成三个二重条带，后者由于相互排斥而鼓起来（Van Landuyt 等，1970）

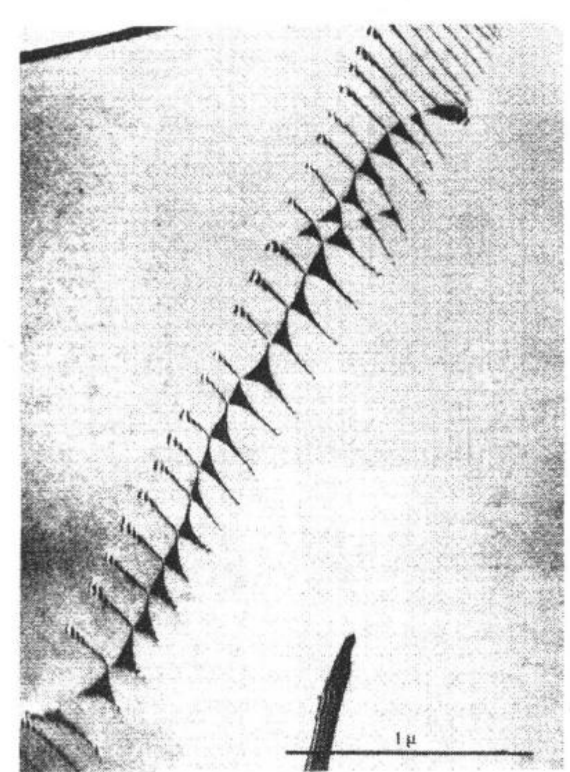


图1-100　层错能很低的面心立方 Cu-Ga 合金中滑移面上的相截位错形成的网络（经 Art 同意）

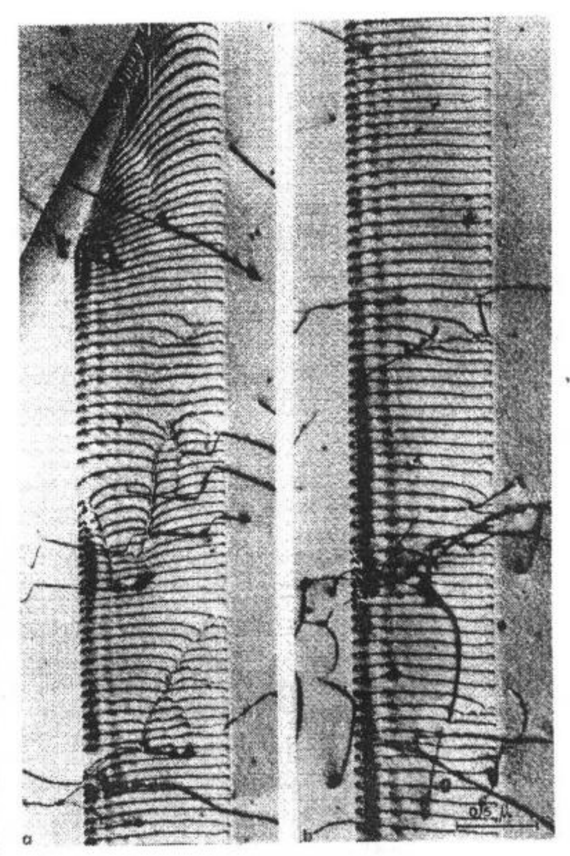


图1-99　在不锈钢中的集聚在滑移面上的位错塞积列。注意在膜表面处的位错衬度的周期性变动而在膜的中央则看不到这种现象（高压电子显微像）

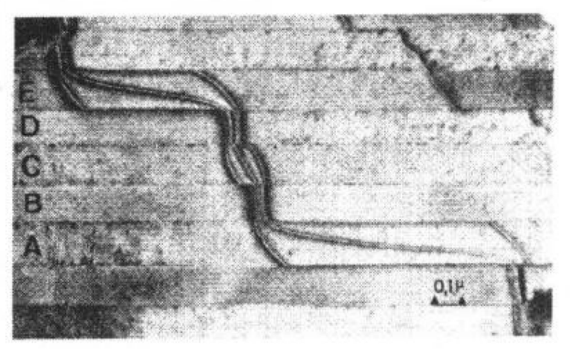


图1-101　$NbTe_2$中(001)面上滑移位错。注意位错条带与孪晶畴壁的相互作用（Van Landuyt 等，1970b）

微镜拍摄到的面心立方不锈钢中(111)滑移面上的位错塞积列。严格的平面排列表明位错是分解的，因此难于交叉滑移。在这种分辨能力下难以看清楚分解开的位错，但从其它像可测出不锈钢的层错能是比较低的。在像中还可以看到靠近膜表面处位错衬度的周期性变动，而在膜的中央就没有这种现象。

图1-100给出层错能很低的面心立方Cu-Ga 合金中滑移面上的相截位错网络。一套位错节点被分解并产生暗的三角区，另一组是紧缩的。这样这些节点使层错能可由形成扩展

节点的不全位错的曲率半径可测出层错能。

图1-101给出 $NbTe_2$中(001)面上滑移位错，此时样品是解理撕开的，所以滑移面与膜面平行。在每隔一个畴中位错多重带是六重条带，其余畴内则是三个二重条带，这在1.12.2.2中已有描述。

·p. 121·

这幅像显示出位错与畴壁的强烈相互作用。在进入位错必须要成六重条带状的畴时，原来的分开的各条带在畴壁汇合，因为在形成多重条带时必然要产生层错，这导致了位错条带与畴界的有效相互作用。如要更详细了解1.12.2节的内容，请参考 Amelinckx (1979)。

1.12.3 小质点

某些材料只能得到很少的量。由于使用的需要有些颗粒要非常细小，如催化剂，照相

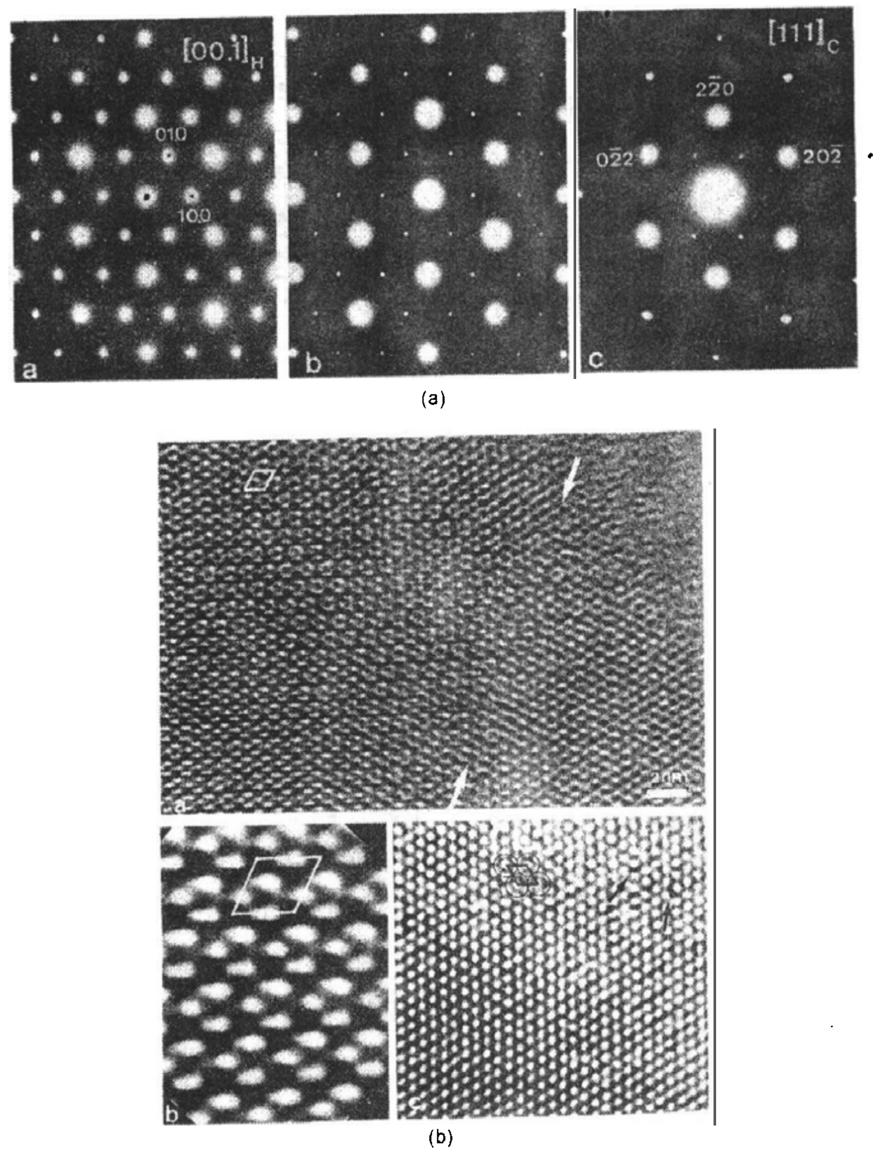


图1-102 (a)富勒体(C_{60})在电子辐照下由六角“a”向立方“b”演变的电子衍射图；(b)主要由 C_{60}分子组成的富勒体微晶的高分辨像(Van Tendeloo 等，1991)

乳胶中的卤化银，记录材料的磁粉等。这些小颗粒的晶体学研究只能由电子显微术完成。

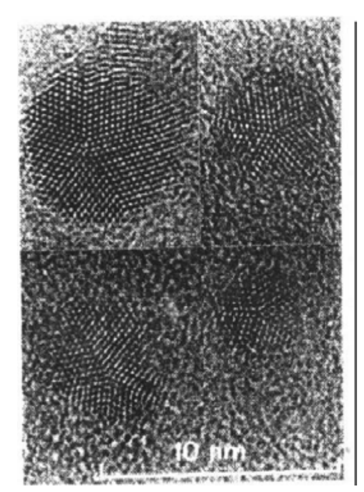


图1-103 从真空蒸发到碳膜上的银微晶多重孪晶的高分辨像(经 Coessens 同意)

一个有趣的例子是富勒体(Fullerite)，一种由 C_{60}大分子组成的材料(Van Tendeloo 等，1991)。这些分子由碳原子构成球壳，原子间的键合在球面连接成六角形和五角形，一如足球的外形。当微晶从有机溶剂生长时，空心的球一层层排成六角晶体。观察表明，在电子显微镜真空条件下和电子辐照下球的堆垛转变成稳定的立方体，也就是说微晶发生相变。图1-102a 给出演化过程的电子衍射图，图1-102b 是相应的高分辨像。

真空蒸发沉积在碳膜上的银颗粒组成{111}多重孪晶而显出五次对称。在面心立方点阵中两个{111}密排面之间的夹角是70° 1/4，五重孪晶会最后留下8° 3/4的缝隙，也就是说必然有一个晶界。然而大多数多重孪晶似乎都保持着五个共格的孪晶面(图1-103)；据认为在这种情况下五次轴实际上是一条不连续的线以容纳角度的错配。

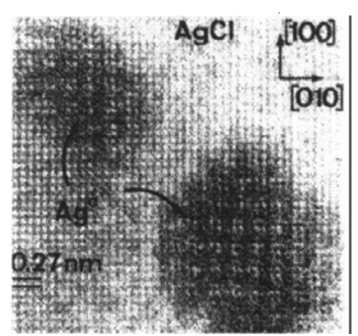


图1-104 受电子束辐照的卤化银微晶。金属银的配位生长层形成于表面并给出重合图案(经 Coessens 同意)

虽然卤化银对辐照非常敏感，但还是有可能在高分辨条件下在短时间内观察这种微晶。用这种方法可以原位显示感光材料的印出过程。AgCl 的外表面被裸露出来，同时金属银的配位生长层也形成了。图1-104给出光分解的银在 AgCl 立方面上的重叠图案。

埋在硅基体内的细小碳化硅沉淀成像于图1-105。两个点阵的取向关系是平行取向。从重叠图案的水纹图可以由基体的点阵常数推出沉淀相的点阵常数从而鉴定相。

·p. 123·

1.12.4 点缺陷团簇

淬火金属的空位在面心立方的$(111)_{f.c.c.}$面或六角密堆的$(0001)_{h.c.p.}$面形成盘状团

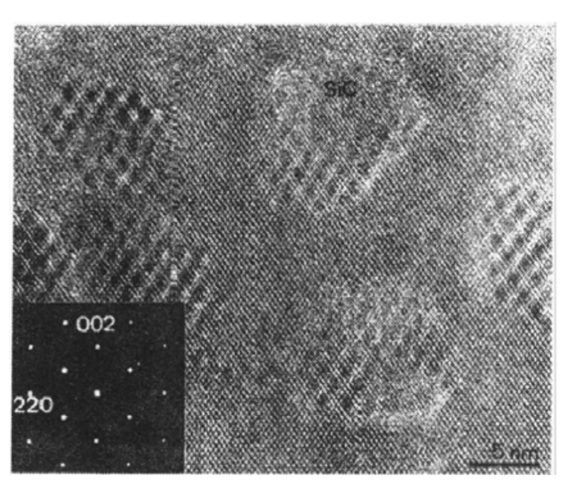


图1-105 经热处理后析出的碳化硅与硅基体有平行取向关系，高分辨像显示出重叠图案(经 De Veirman 同意)

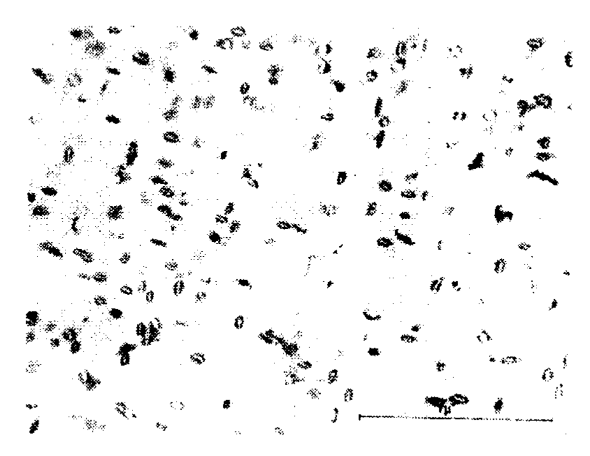


图1-106 淬火铝中的无层错圈(Hirsch 等，1958)

簇，盘周围是 Frank 型位错圈。如果层错能足够高，位错圈是*无层错*型的。因为能量聚集是通过一个 Shockley 不全位错形核并扫过圈，把不可动的 Frank 圈转变成一个可滑移的圈。图1-106是淬火铝中的这种无层错圈。

如果层错能很低，如金和 Ni-Co 合金的情况，Frank 圈转变成{111}层错四面体，其棱边是刃型的梯杆位错，伯格斯矢量为(1/6)[110]。对于层错能为中间值的系统，Frank 圈会保持为层错型的。图1-107中金的层错四面体是用衍射衬度成像的，而图1-108则是磷离子注入硅之后退火产生的空位型层错四面体的[110]方向高分辨像。硅中层错四面体的性质可以从像模拟的对照来确定。

•p. 124•

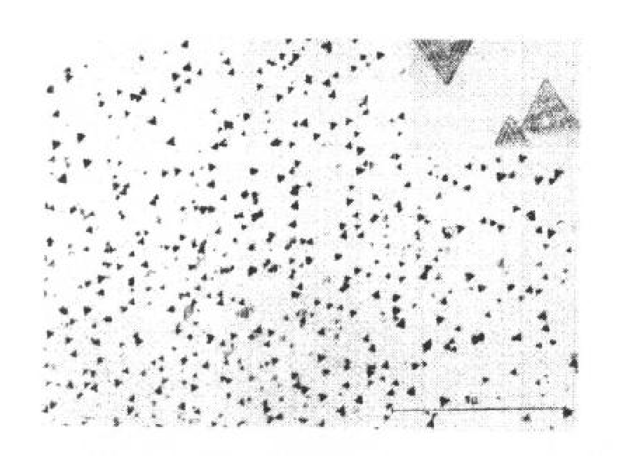


图1-107　淬火金中的层错四面体衍射衬度像。插图是局部放大像(Hirsch 和 Silcox，1958)

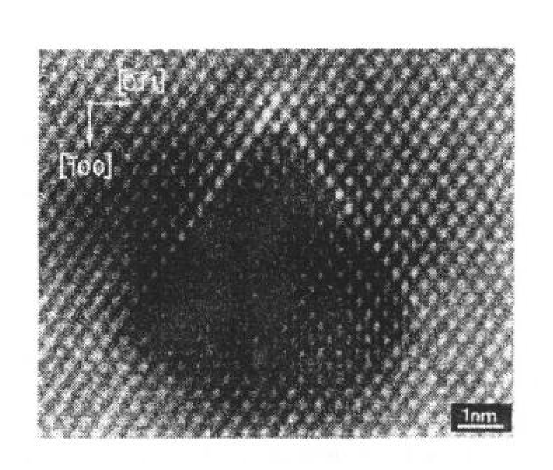


图1-108　经离子辐照和退火的硅中空位型层错四面体的高分辨像(Coene 等，1985a)

硅中的 Frank 层错圈衍射衬度像见图1-109。层错的存在使圈内出现衬度。图1-47给出对硅中外禀 Frank 位错圈的衬度实验，那里出现一条垂直于起衍射的$\boldsymbol{g}$矢量的无衬度线。同时消光轮廓跨过位错圈时会发生变形。在$\boldsymbol{g}=[1\bar{1}1]$时位错圈呈现如图1-109那样的衬度。

1.12.5　准晶体

准晶体是这样一种新材料，其特征是具有非晶体学的对称元素，如五次、八次、十次、十二次转动轴，同时又失去平移对称性。准晶是由电子衍射和电子显微术首先发现的物质(Schechtman 等，1984)。图1-110给出淬火 Al-Mn 合金沿五次轴的电子衍射图，相应的高分辨像见图1-111：注意两者都没有平移对称性(请参看第1卷第1章)。

1.12.6　混合层化合物

•p. 125•

高分辨电子显微术特别适合于研究混合层状化合物的均匀系列，如 $As_2Te_3(GeTe)_n$。这些化合物包含不同数量的 GeTe 层，这种层本身是稍有变形的氯化钠结构，GeTe 层与单一的 As_2Te_3五层一片结构块交替生长。GeTe 的(111)层与 As_2Te_3片的密排层完全匹配，根据 GeTe 层的 n 值堆垛成六角或菱形的长周期层状结构。沿密排列拍摄的高分辨像

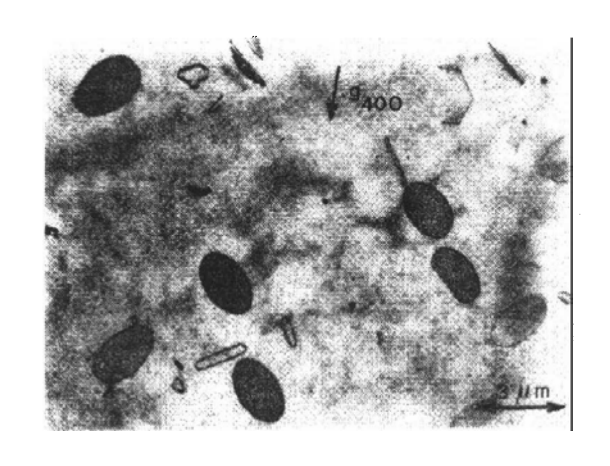


图1-109　硅中间隙原子形成的层错 Frank 圈(经 Bender 同意)

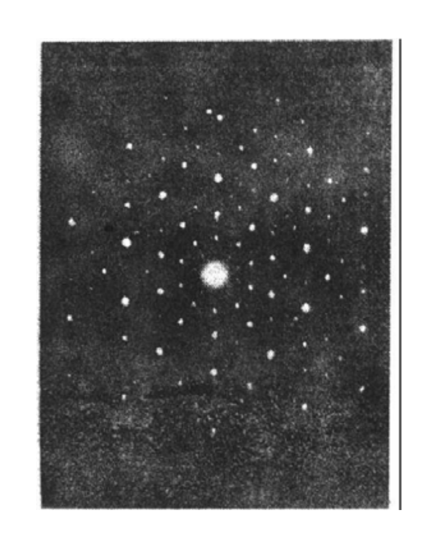


图1-110　Al-Mn 准晶显示五次对称性的电子衍射图(经 Van Tendeloo 同意)

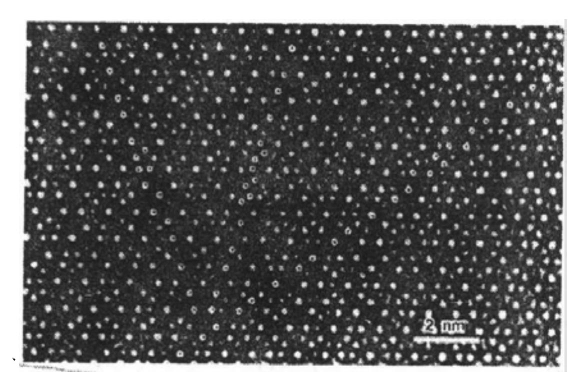


图1-111　Al-Mn 二十面体准晶的高分辨像;注意五边形点列的存在和没有平移对称性(经 Van Tendeloo 同意)

对于 Y—Ba—Cu—O 系统的高温超导化合物,已用高分辨像成像并鉴定出许多不同组分的层状结构(Krekels 等,1991)。在正交的(准四角)$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$结构中,层序是 …CuO—BaO—CuO_2—Y—CuO_2—BaO—…。CuO 层有 Cu—O—Cu—O 链平行于 b_0轴。这一单链层可被同样沿 b_0方向的双链层$(CuO)_2$替代。如果每一个单链层都被如此替代,化合物的成分就是 $YBa_2Cu_4O_8$。沿 b_0方向看去双链层的大通道成像成拉长了的像点,而沿 a_0轴看去则是交错的两列亮点。在 $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$结构中只有隔一层 CuO 层才被双链层替代。这些不同结构的高分辨像列出于图1-113以作比较。

·p. 126·

能直观揭示层堆垛顺序。例如区分 As_2Te_3层与 GeTe 块,直接数出 GeTe 块中层数。图1-112中就分别有 $n=5$和 $n=9$的图像(Kuypers 等,1988)。

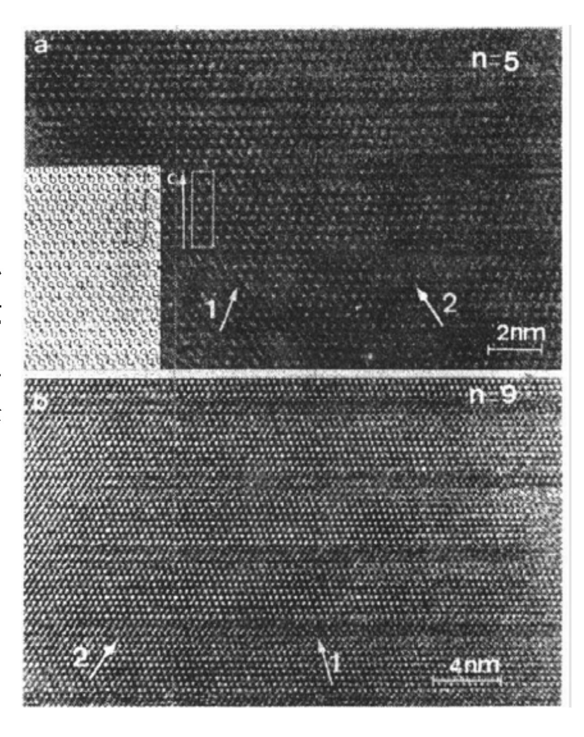


图1-112　沿密排原子列看去的 $n=5$和 $n=9$的 $As_2Te_3(GeTe)n$ 的高分辨像(Kuypers 等,1988)

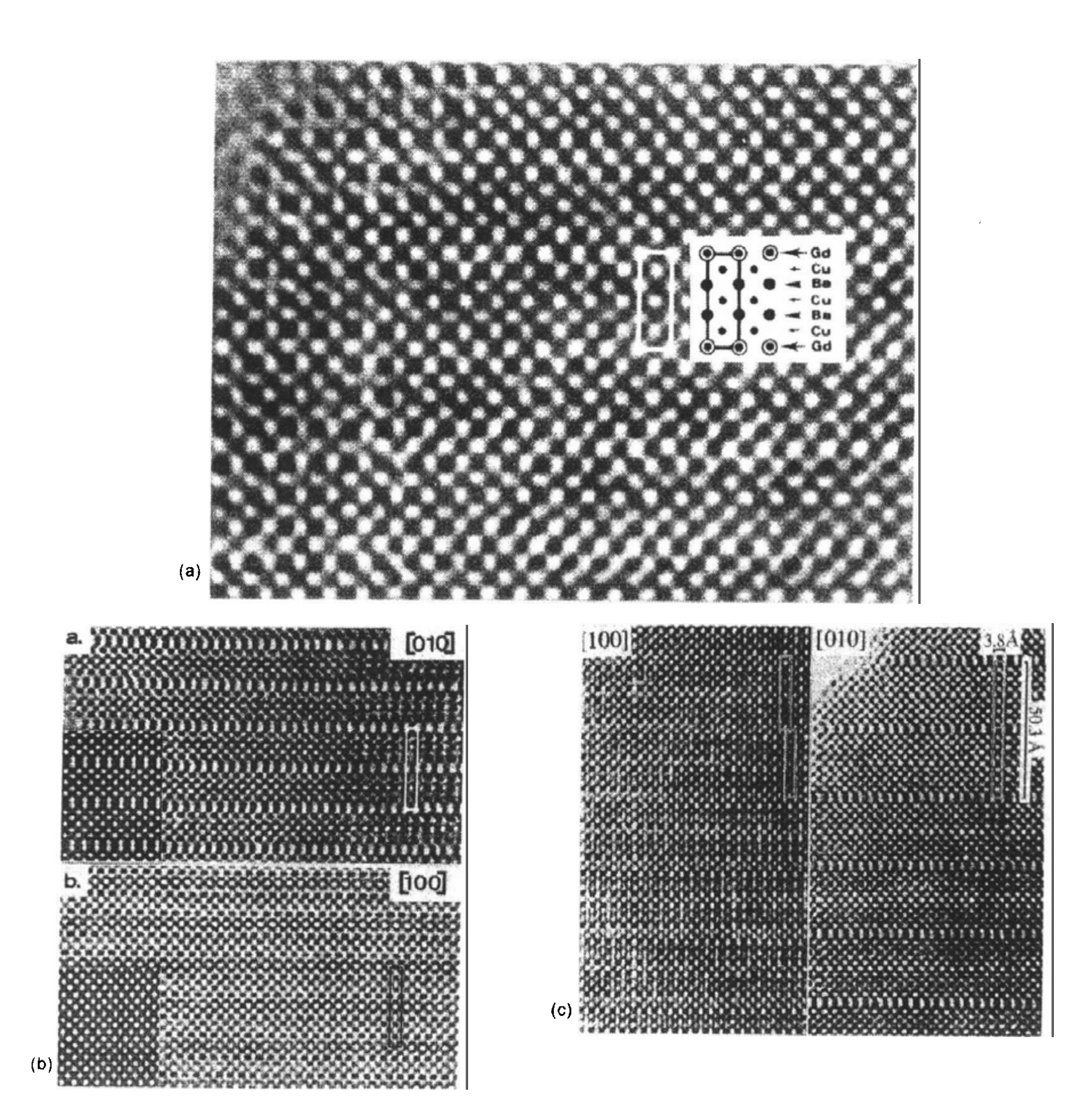


图1-113　Y－Ba－Cu－O 系统中1－2－3，1－2－4和1－2－3.5化合物的结构比较。
(a) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$；(b) $YBa_2Cu_4O_8$；(c) $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$（经 Krekels 同意）

1.12.7　MTS_3化合物

MTS_3化合物（M＝Rb，Sn，…；T＝Nb，Ta，…）构成了与众不同的混合层状化合物。它包含着三角棱柱 NbS_2结构的 TS_2层与稍有变形的氯化钠结构的 MS 层的交替生长。其特征是两种层有着不同的旋转对称。TS_2层有六次对称而 MS 层却是四次对称。在 TS_2密排层上的原子列之间的间距与氯化钠层〈100〉原子列间的间距相等。一种层上的原子列坐落在另一种层的原子列间的沟槽上，这样沿垂直于这些原子列的点阵常数是相等的。另方面沿原子列的方向两种层相互调制。衍射图揭示了这种调制，沿垂直于层面的方向看去，有 TS_2层的六角网格，也有 MS 的四角网格。此外，一种网格上的每个点都环绕着另一种网格的弱一些的卫星斑点。图1-114给出这样一种衍射图及对应的高分辨像（Kuypers 等，1989）。

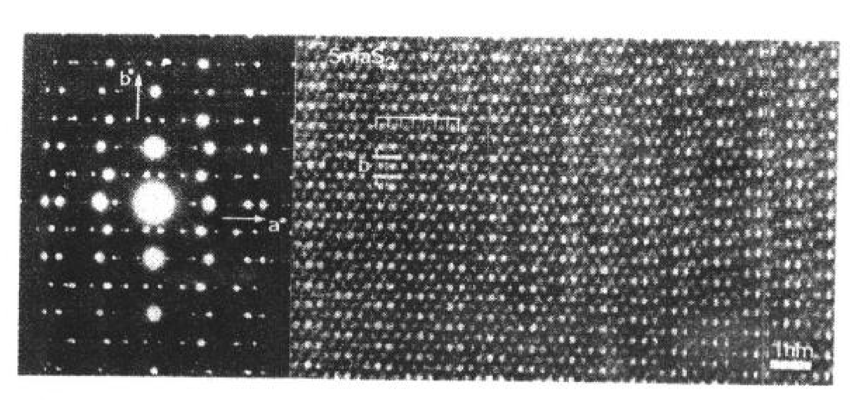


图1-114　$SnTaS_3$沿[001]方向的衍射图及相应的高分辨像(Kuypers 等,1989)

·p. 127·

高分辨像呈现出像点亮度的准周期变化。最亮的像点构成一个有心的沿 a 轴拉长的矩形网格。严格地说网格是非周期的,因为两种层的 a_0参数没有简单的有理数关系。

1.12.8　平面界面

众所周知面心立方结构中有两种层错。内禀层错是由抽出一层或 Shockley 不全位错滑移造成的。堆垛符号是 abcabcacabc…。外禀层错则是由间隙原子沉淀于 Frank 位错圈形成的,堆垛符号是 abcabacabc…。在某些材料中两种层错能量差不多。这时在分解位错的网络中,所有节点都是分解的,如像硅(图1-115)和 Ag-Sn 合金的情况。两种层错有着(a/3)[111]型的位移矢量,但符号不同。它们可以通过衍射衬度实验加以区分(参看1.5.4.1节)。也可以在高分辨像中直观显示出来,见图1-95和1-96,那里在两个不全位错之间夹着一段内禀层错。

图1-116给出了在2H闪锌矿中的…ababcacac…型层错的高分辨像。

·p. 128·

图1-117(a)是碳化硅15R 多型体的点阵

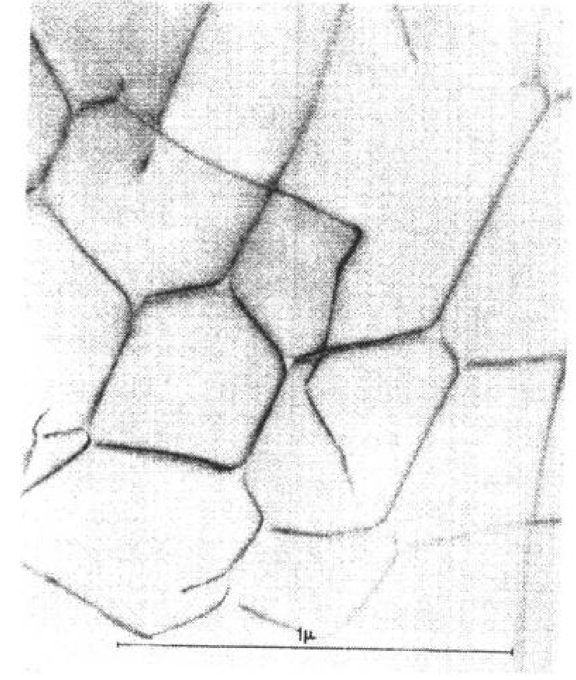


图1-115　硅中扩展位错网络;所有节点都是分解的(Aerts 等,1962)

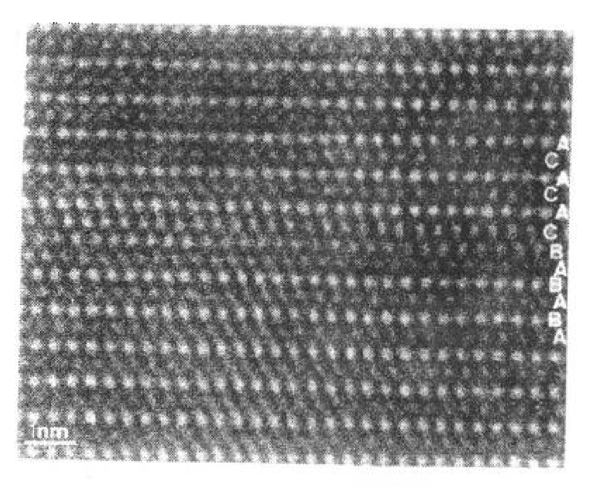


图1-116　在2H闪锌矿中层错的高分辨像(Coene 等,1985)

条纹像，其堆垛序是 abcbc…。等间距的条纹代表五层一个单元，稍宽的条纹代表某种层错。图1-117b 将每个单原子层成像为一个条纹。最后在图1-117c 中收集了更多的反射束成像，产生出15R 的原子分辨的像。

1.12.9 畴结构

降温的相转变通常伴随着对称性的降低。结果高温单相变成被分割的畴，其结构是由转变到低温相时失去的对称元素相关联着。失去旋转对称会出现低温相的取向变体，其数目取决于高温相点群级数与低温相的点群级数之比。失去平移对称会给出由失去的点阵平移所规定的位移矢量关联着。其数目取决于高、低温相的单胞体积之比(Van Tendeloo 和 Amelinckx，1974b)。

取向变体由畴界分开，平移变体的边界是不同相位的边界。畴界的取向取决于所需应变能为极小，这是无应变界面的情况。所以某类界面(W)完全取决于对称性，而另一些界面(W′)取向取决于相变时所涉及两相的点阵参数。

例如石英的 $\alpha-\beta$ 转变，α 相点群是32，级数为6；β 相点群622，级数12。α 相的取向变体数目12÷6＝2，出现 α_1 和 α_2，对应 Dauphiné 孪晶。相互关系是关于三次轴转动180°。在平移对称方面没有改变。α 相畴结构见图1-118。对于石英来说，在 α 与 β 之间还有过渡的非

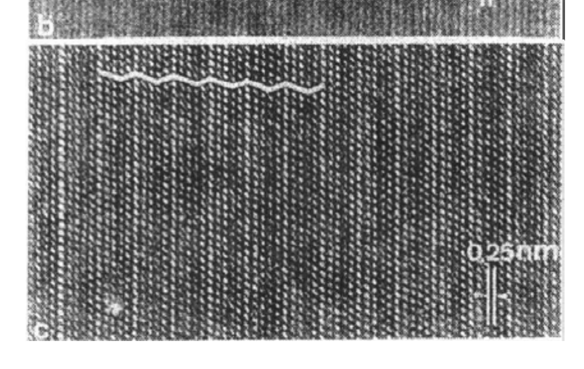


图1-117　15R SiC 多型体的高分辨像。(a)只用 000l 衍射点行中的两个相邻点成像；揭示出五层一单元的周期。不同间距的条纹代表非五层单元的层错。(b)用000l 点行中一组五个点成像揭示出单层原子面。(c)用几行平行衍射束成像揭示出堆垛次序(Van Tendeloo 等，1982)

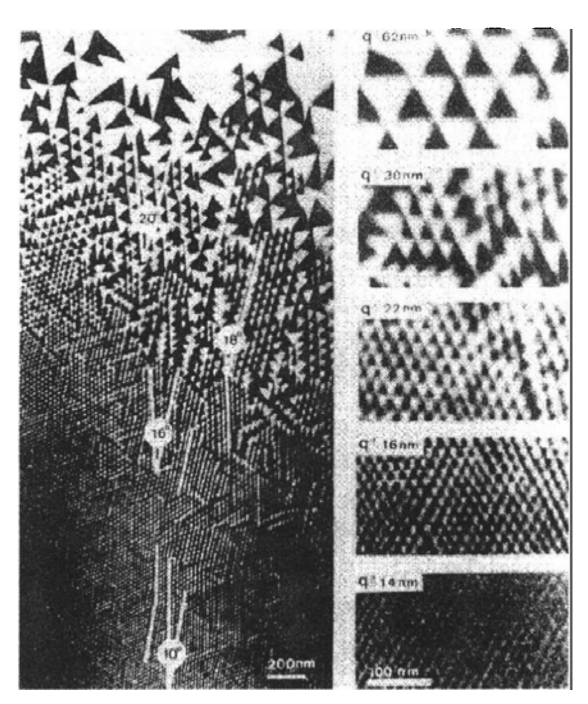


图1-118　石英中畴的大小是温度的函数。样品中有温度梯度，在最高温度区可以看到非公度调制相(Van Tendeloo 等，1976)

公度相，它仅在很窄的温度间隔（～1.5K）才稳定，所以真实情况稍为复杂一些。这个相是由衍射衬度电子显微术发现的（Van Tendeloo 等，1976）。

•p.129•

在铁弹性正钒酸铅[$Pb_3(VO_4)_2$]的单斜低温相中有明显的畴结构（Manolikas 和 Amelinckx，1980a，1990b）。它的高温相是菱形的 γ 相，在120℃时转变成单斜的 β 相，一直稳定到室温。菱形的母相转变成为使应变能最小的畴结构。包括完全由对称性决定的畴界（W）和取决于点阵参数，即依赖于自发应变张量的（W′）畴界。图1-119最惊人的构型是其中的图案，那里显示一种自相似的中心星状图。在图(a)中中心三角形是稳定的 γ 相，周围是三个 β 变体。冷却时 γ 相进一步转变为(b)的构型，那里 γ 相区变小了，而且其位向转置180°。

类似的畴结构也在其它化合物的相变中观察到。

•p.130•

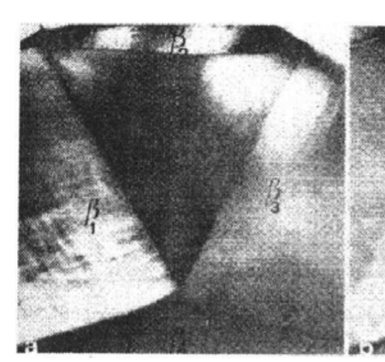
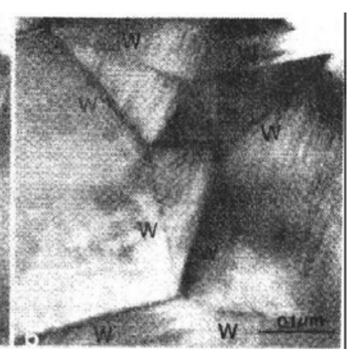



图1-119 正钒酸铅的 γ→β 相变中的畴结构。星状图案的中心三角形始终是 γ 相。两张照片取自同一区域降温前后的图像，(b)的温度稍低一些（Manoikas 和 Amelinckx，1980）

$YBa_2Cu_3O_7$化合物在高温是四角晶系的，CuO 层中的 Cu—O—Cu—O 链是无序的。在转变温度之下，该温度与氧含量有关，链的有序排布则在一定的区域选两个相等的方向之一固定下来，变成正交结构的 b_0方向。无序至有序转变产生两个变体，它们的 b_0轴近乎互相垂直，关于(110)或($1\bar{1}0$)面成孪晶关系。在图1-120中这两个取向变体可用不同的成像模式揭示出来（Zandbergen 等，1987）。

1.12.10 有序合金结构

用 X 射线衍射测定有序合金的结构遇到单晶有序相中众多取向变体的干扰。例如在 Au_5Mn_2中有多至12种取向变体。通常的 X 射线粉末衍射法应付不了这样的问题。虽然电子衍射，即使有时加上高分辨成像的辅助，仍然在结构测定的普遍程度方面远不如 X 射线衍射。但在一些特殊情况，例如二元合金的结构测定，如能在电子衍射的同一区域用高分辨成像，效果就很好（Amelinckx，1978－1979）。

对于面心立方为基本结构的二元合金超结构中，可以从测定少数原子的结构来推导出完全的结构。少数原子决定了超点阵并在衍射图中产生超结构斑点。这些斑点坐落在面心立方倒易点阵单胞网格之内。当沿立方方向拍摄高分辨像时，可以只选面心立方的{200}斑点框成的方形内的超结构衍射去成像。适当的欠焦值高分辨像的亮点代表少数原子的位置，这种成像模式叫做明场超点阵成像。

•p.131•

另一种方法是选取基本衍射000，200，020，220四个斑点构成的正方形之内的超点阵衍射去成像，叫做暗场超点阵成像。这时必须倾斜入射束使正方形的中心与光轴重合。在

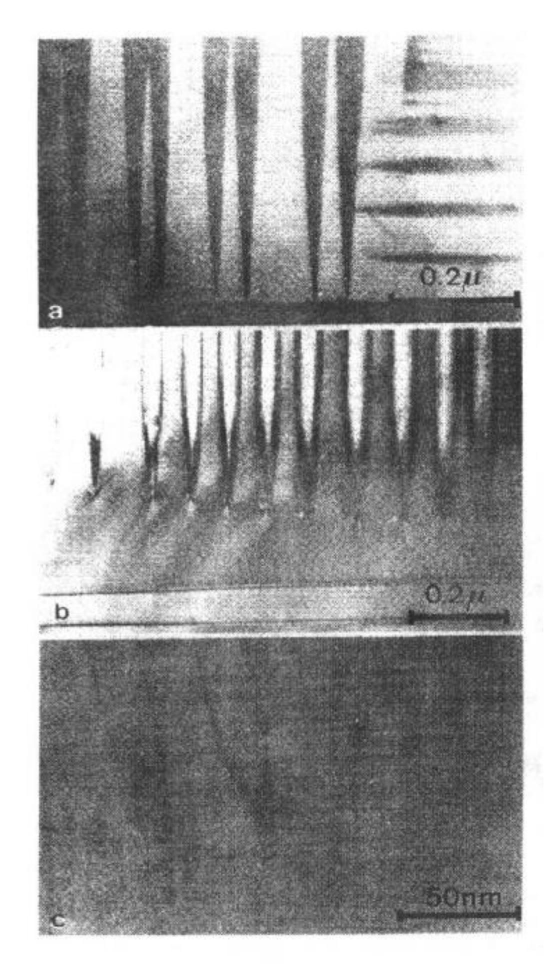


图1-120　用三种不同的成像模式揭示出 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的正交孪晶：(a)畴衬度；(b)界面衬度；(c)高分辨成像(Zandbergen 等，1987)

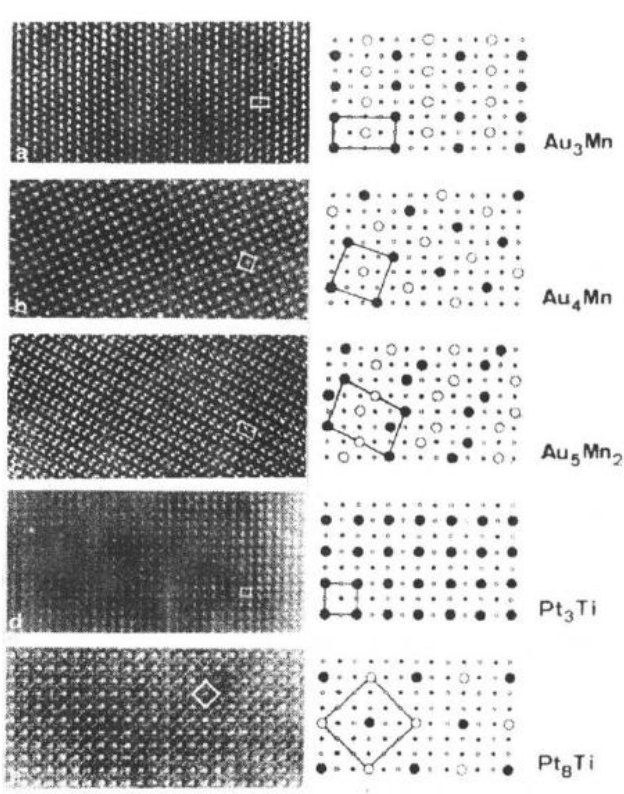


图1-121　一系列以面心立方为基本结构的合金沿立方轴观察高分辨像所得的有序结构(Amelinckx，1978—1979)。(a)Au_3Mn[100]；(b)Au_4Mn[001]；(c)Au_5Mn_2[010]；(d)Pt_3Ti[100]；(e)Pt_8Ti[001]。所有像都用明场超点阵成像模式。亮点代表少数原子柱

这种成像模式中，所选择的成像衍射束之间由于透镜像差引进的相位差最小，在四角 Au_4Mn 超结构的情况沿[001]方向入射，所以用这种成像可以完全消除像差(Van Tendeloo 和 Amelinckx，1978)。

图1-121给出一系列明场超点阵像，全都以面心立方为基本结构，且沿立方轴成像。亮像点代表少数原子柱。像与并置的结构模型之间的一一对应关系是很明显的。图1-122是 Au_4Mn 中畴结构的暗场超点阵像。像中亮点代表锰原子的位置，像点图案清楚地揭示出有着共同[001]轴的两个取向变体，以及大量的反相畴界。

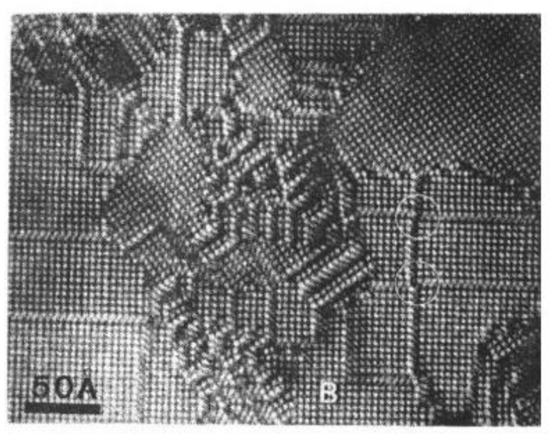


图1-122　用暗场超点阵成像得到的 Au_4Mn 畴结构。亮点代表锰原子柱。从中可见有共同[001]轴的两个取向变体，以及大量的反相畴界(Van Tendeloo 和 Amelinckx，1978)

•p. 132•

1.12.11 合金的长周期结构

电子显微术与电子衍射在研究合金长周期结构方面特别奏效。在这一领域 X 射线衍射与电子衍射是互补的，前者用于测定基本结构，后者则推导长周期结构。电子衍射图的解释是基于在1.10.6介绍过的几何形貌。图1-123给出 Au_4Mn 相的一维超结构衍射图及相应的高分辨像。图1-124的结构模型图是直接从高分辨像推导出来的。从 Au_4Mn 结构周期性地引入位移矢量为(1/10)[135]的非保守的不同相位边界，其理论成分为 $Au_{22}Mn_6$。这个模型与从图1-123直接观察到畴界有分数平移的结果相符合，那里电子衍射图中出现基本斑点网格与长周期超点阵的衍射点重叠，从中可见分数位移(Van Tendeloo 和 Amelinckx，1977)。

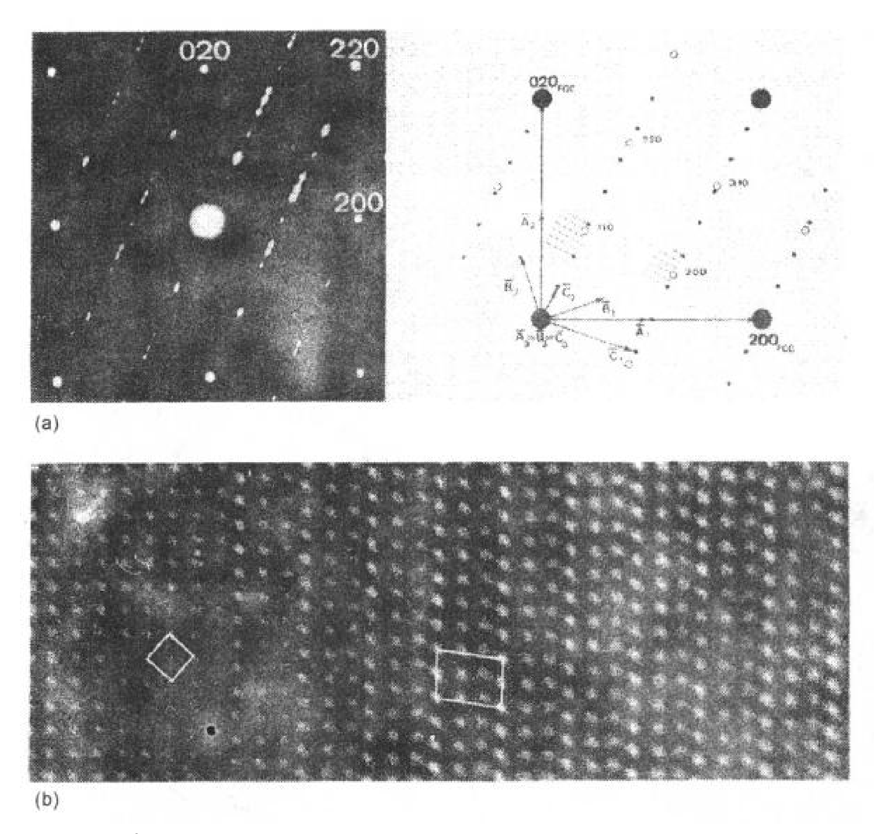


图1-123 Au_4Mn 一维长周期结构。(a)衍射图；(b)对应的高分辨像(Van Tendeloo 和 Amelinckx，1977)

•p. 133•

在锰原子更少的结构里，在面心立方的$(301)_{f.c.c.}$两族垂直面上引入像图1-124那样的畴界，会得到成分为 $Au_{31}Mn_9$的二维超结构。图1-125是其电子衍射图；图1-126则是高分辨像。像中既有简单的 Au_4Mn 方格图像，又有二维超结构的3×3锰原子柱的图案(Van Tendeloo 和 Amelinckx，1981)。

第一个长周期结构合金是1925年在等原子比的 CuAuII 发现的(Johansson 和 Linde，1925)。周期约为十个基本单胞长，但严格的长度取决于成分及合金元素。基本结构是面心立方的四角超结构；金和铜分别在隔一个(001)面上。保守的反相畴界在立方面(100)和(010)上，相应的位移矢量是(1/2)[011]和(1/2)[101]；即对于给定的(001)面在一个畴是

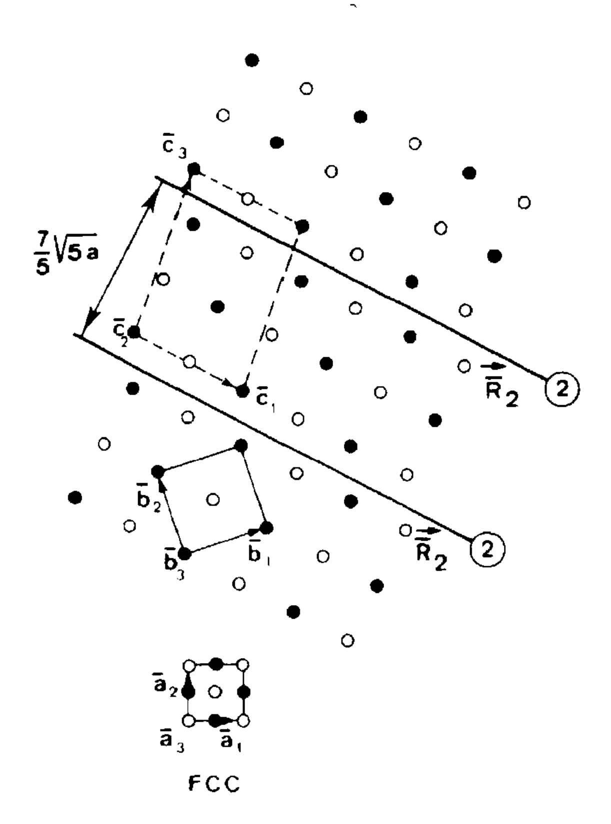


图1-124　图1-123一维长周期结构的结构模型。只画出锰原子（Van Tendeloo 和 Amelinckx，1977）

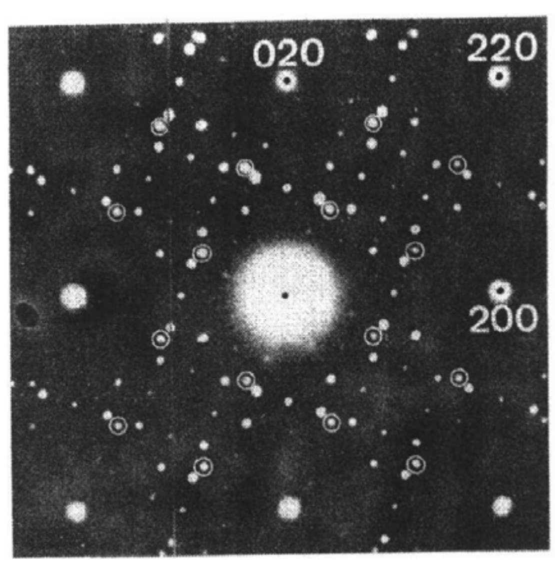


图1-125　Au_4Mn 结构的二维长周期超结构的衍射图。有指标的衍射是面心立方基本结构，加上圆圈的点是 Au_4Mn 衍射。注意在两个方向的分数移动（Van Tendeloo 和 Amelinckx，1981）

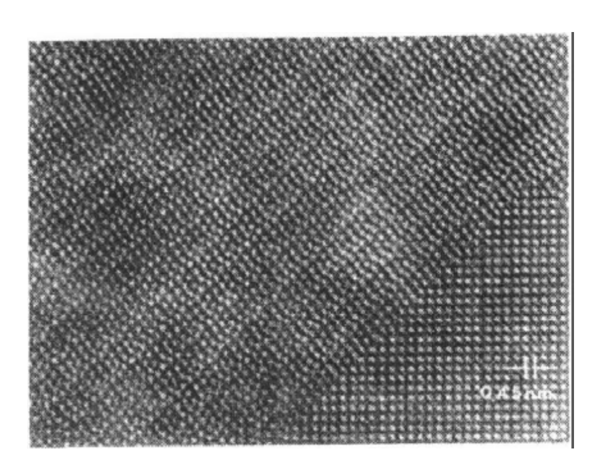


图1-126　Au_4Mn 结构的二维长周期超结构的高分辨像（Van Tendeloo 和 Amelinckx，1981）

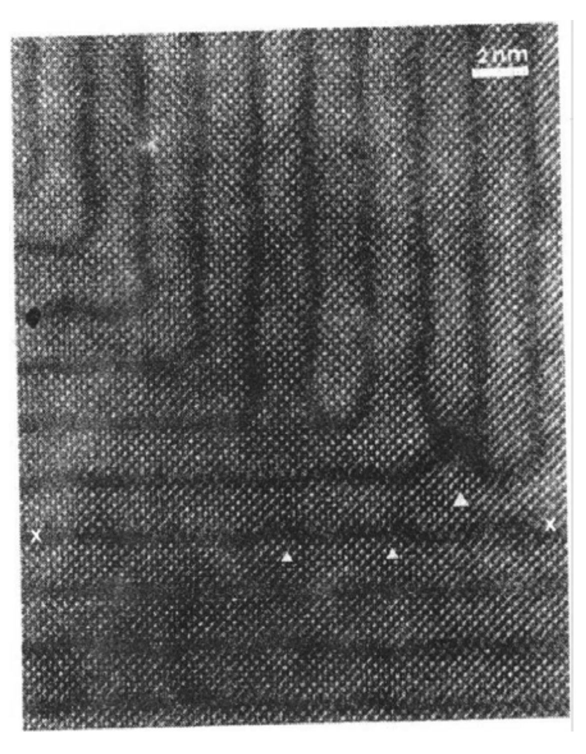


图1-127　CuAu(II)的[001]高分辨像。畴界有某种程度的弯曲（Yasuda 等，1987）

金而在另一个畴是铜。沿[001]轴看去的高分辨像见图1-127。界面不是原子级平直的。

Nb_5Ga_{13} 中有一种格外长 c 轴（$c=8.02$nm）的独特长周期结构，其基本结构是四角 DO_{22}结构的 $NbGa_3$（图1-129a）（Takeda 等，1988）。超结构来自在 DO_{22}结构的(001)面上引入周期性的富 Nb 的非保守的不同相位畴界。以前所述的长周期超结构中所有平行

的不同相位畴界都是等同的，即有相同的位移矢量，而这个结构却有两类位移矢的畴界，即(1/2)[011]和(1/2)[101]的界面相交替(这些矢量是以面心立方基本结构为参考系)。因此在 c 方向是隔两个畴界才构成一个周期。图1-128给出这种长周期超结构的高分辨像，图1-129是结构模型，两者都仅出现铌原子。

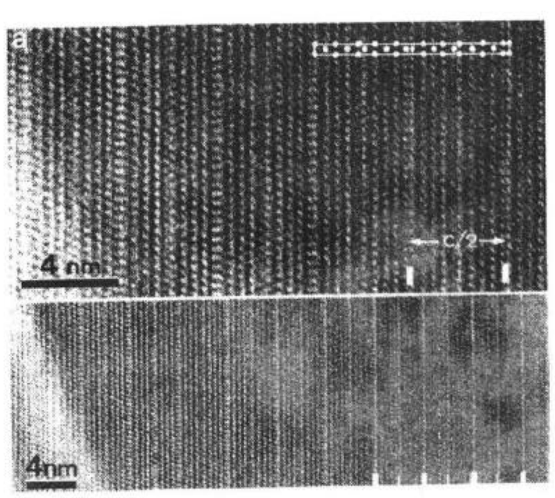


图1-128 Nb_5Ga_{13}长周期超结构的高分辨像，其基本结构是 DO_{22}有序相，在此基础上包含 c 轴方向的两类不同位移的畴界(Takeda 等，1988)

·p. 134·

$Au_{3+}Zn$ 合金在 $L1_2$基本结构的基础上，在(001)立方面上引入位移矢量为(1/2)[110]的保守反相畴界而形成长周期超结构。从中观察到由 ANNNI 模型所预言的复杂序列(Elliott，1961)。它们是由二或三层 $L1_2$单胞组成的畴片相间构成。沿立方轴看去的高分辨像揭示出$2\bar{2}2\bar{3}$序列的结构，见图1-130，那里仅显示锌原子。这些结构实际是$2\bar{2}$基态结构的过渡结构。三重带事实上是这一结构的非公度壁，它是在退火中通过形成及消除四重非公度节点而得到的。图1-131给出这种情形的(001)点

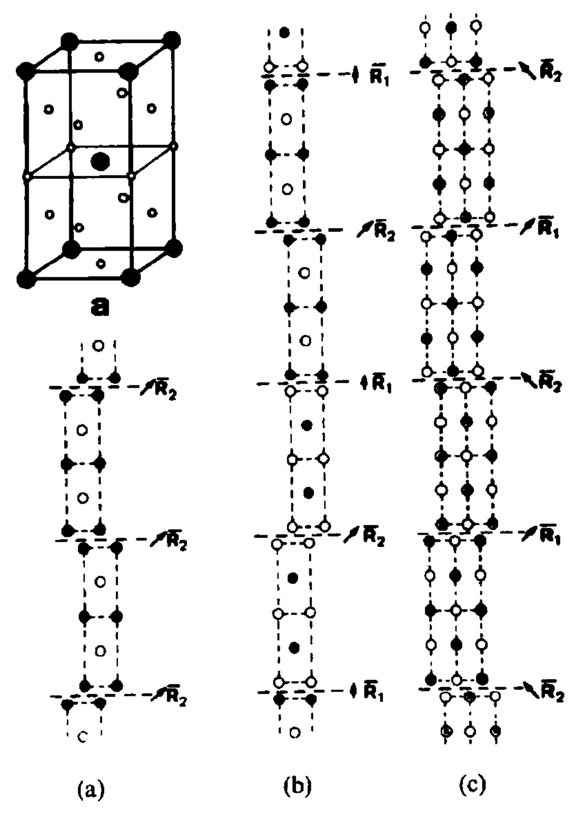


图1-129 Nb_5Ga_{13}长周期超结构的模型，可与图1-128相比较(Takeda 等，1988)

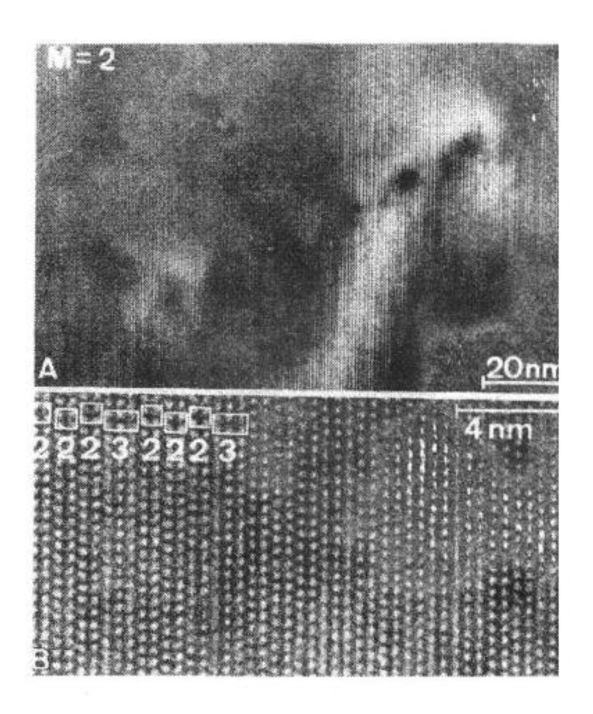


图1-130 堆垛符号为$2\bar{2}2\bar{3}$的 $Au_{3+}Zn$ 长周期超结构的高分辨像。亮点代表锌原子。图 A 给出基态稳定结构与瞬变的$2\bar{2}2\bar{3}$结构的接壤(Broddin 等，1990)

阵像(Broddin 等,1990)。

·p. 135·

非公度壁和非公度节点最早是用衍射衬度技术在 $Ni_{3+}Mo$ 看到,其时非公度这个词还没有提出来(McMillan,1976)。图1-132就是当时称为不同相位畴界的像,位移矢量为点阵矢量的四分之一(Van Tendeloo 等,1974a,b)。虽然在合金中不同相位畴界与非公度壁并无基本的差别,图1-132中的缺陷现在被大多数作者称为非公度性。

·p. 136·

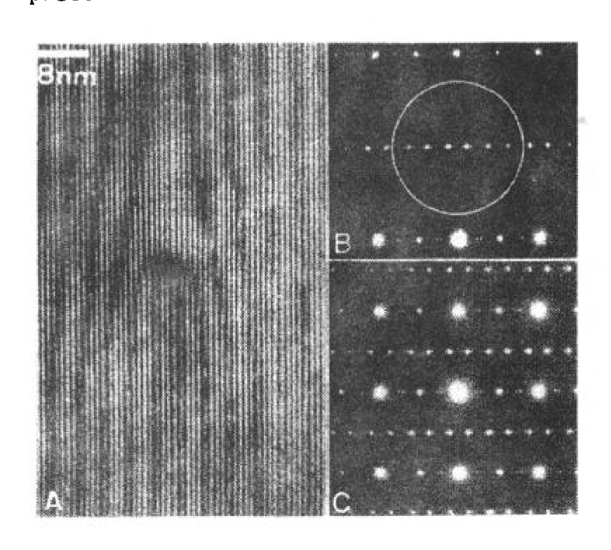


图1-131 $Au_{3+}Zn$ 的(001)点阵像,将三重带成像为暗条纹。注意非公度节是通过熔化四个非公度壁而形成的。圆圈表示成像时所选取的反射(Broddin 等,1990)

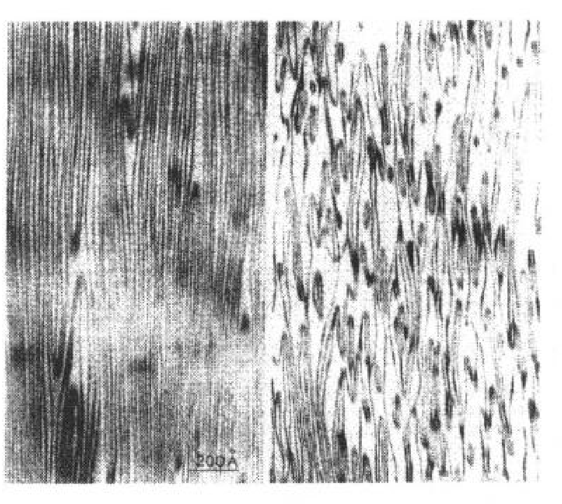


图1-132 Ni_3Mo 中的四重非公度节点的衍射衬度像(Van Tendeloo 等,1974c,d)

图1-133是以 $L1_2$结构为基的 Cu_3Pd 合金的保守反相畴界;它代表从无序相到形成一维长周期反相畴界超结构的第一阶段。许多反相畴界变得不稳定,并开始弯曲,以这种方式形成几套平行的保守反相畴界(Broddin 等,1989)。

同一合金系还存在二维长周期超结构,它是在 $L1_2$两个方向引入反相畴界而形成的。一族畴界是保守的,另一族是非保守的。图1-134给出它的高分辨像及相应的结构模型。高分辨像为这种超结构的形成机制提供了某些线索(Broddin 等,1988)。

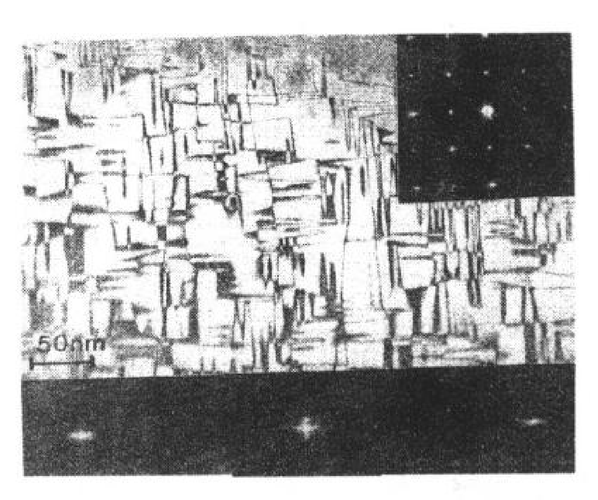


图1-133 以 $L1_2$结构为基的 Cu_3Pd 合金的保守反相畴界一维超结构。注意反相畴界的弯曲(Broddin 等,1989)

1.12.12 矿物

钙长石 $CaAl_2Si_2O_8$是一种复杂的硅酸盐,室温下是简单的三斜布拉维点阵,空间群 $P\bar{1}$。高于 $T_c=514K$ 同样的单胞变成体心的 $I\bar{1}$。从衍射图可见 $h+k+l=$奇数的衍射斑点

在高于 T_c 后逐渐消失。在冷却时晶体从高温相转变成室温相，它分割成二个平移变体，边界是位移矢量为(1/2)[111]的参差不齐的反相畴界。没有取向畴。用将要消光的衍射作暗场像可揭示出这种畴界。加热高于514K 边界消失，但冷却时它又在严格同样的位置重复同样形状出现；也就是说这是一种明显的形状与位置的记忆效应，也可能是由于杂质钉扎造成的。图1-135是冷热循环各阶段中的图像，相应的[101]衍射图见图1-136(Van Tendeloo 等，1989)。

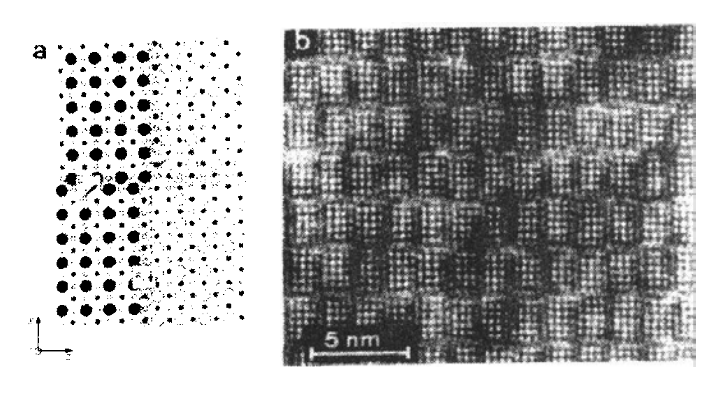


图1-134 Cu_3Pd 二维超结构的高分辨像，可与左边的结构模型相对照。水平的反相畴界是非保守的，垂直的是保守的(Broddin 等，1989)

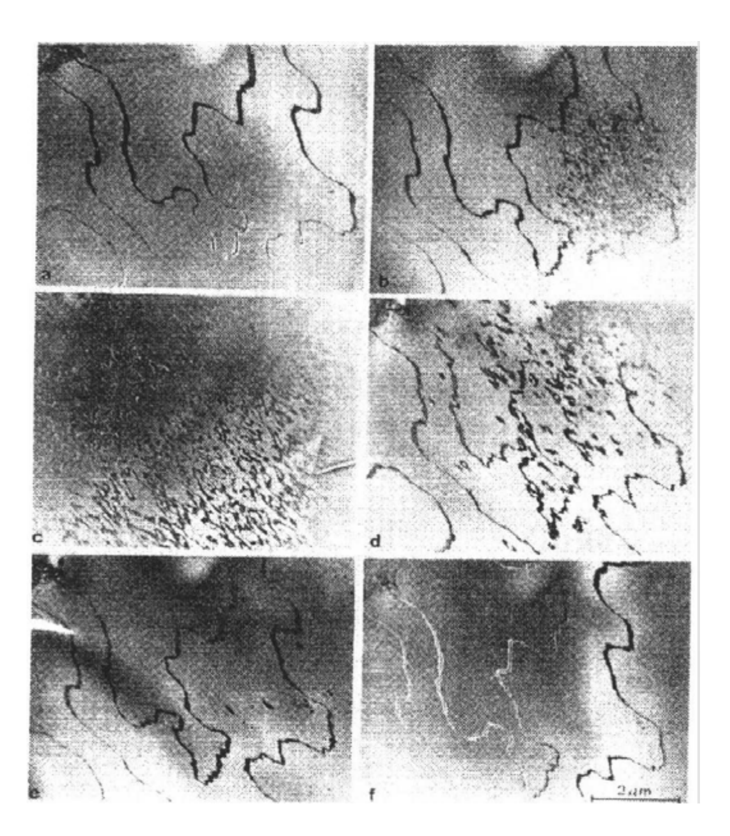


图1-135 钙长石 $CaAl_2Si_2O_8$ 从室温到514K 冷热循环中反相畴界的演化。所有像均是同一区域。注意记忆效应(Van Tendeloo 等，1989)

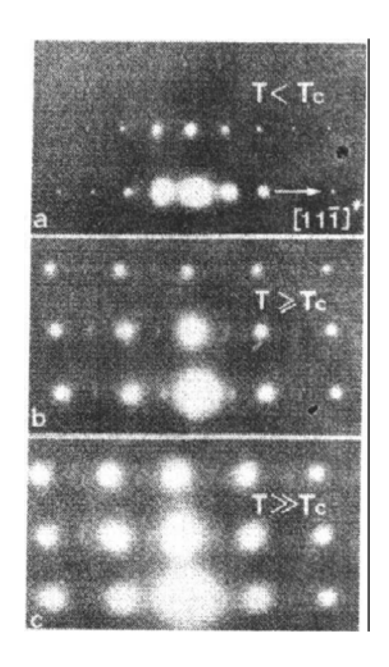


图1-136 与图1-135的同一冷热循环中钙长石的衍射图演化(Van Tendeloo 等，1989a)

1.12.13 半导体中制造诱生的缺陷

·p. 137·

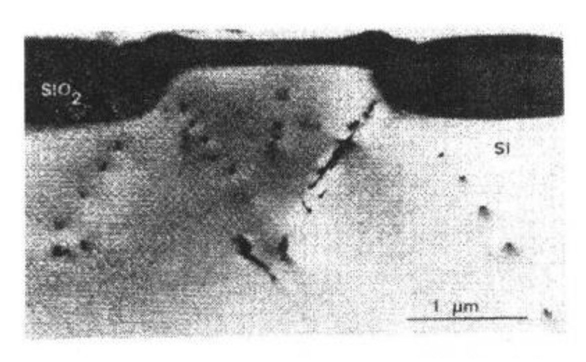


图1-137 场效应器件截面沿界面投影方向看过去的位错塞积像。氧化过程产生的应力在氧化物层约束边缘成为位错源。位错是从端头看过去的(Vanhellemont 和 Amelinckx, 1987)

半导体单晶芯片常要经过多重制造步骤,如热处理、氧化、刻蚀等等,某些步骤有可能会恶化晶体的物理性能,也有可能会影响最终成品的特性。电子器件的微型化使得对晶体完整性的精细控制强烈依赖于电子显微术,例如用高分辨电子显微术观察器件截面像,或用高压电子显微术观察较厚的样品。

图1-137给出场效应器件截面沿界面投影方向看过去的位错塞积像。为了松弛氧化过程产生的应力,在氧化物层约束边缘成为位错源而在硅的滑移面产生位错。位错表观上形成"反"塞积,即在靠源头处间距较小(Vanhellemont 和 Amelinckx, 1987)。

·p. 138·

图1-138给出在硅芯片上场氧化物层形成的指状门区,那里也产生类似的应力并通过位错来松弛。位错是从正面看去的。

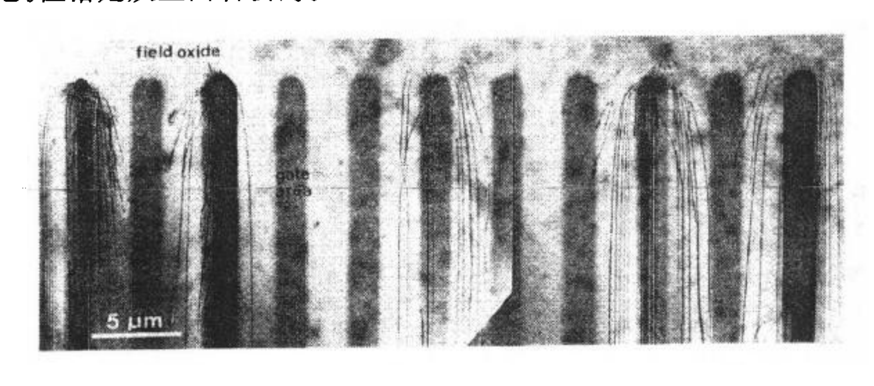


图1-138 场氧化物的指状门区。沿边缘产生位错,位错是沿正面看过去的(经 Vanhellemont 同意)

氧化物在其它沉淀质点会使周围硅基体受到压应力。这些应力常会大到足以产生棱柱状印记,这是一些由发射的全位错圈包围着的自间隙原子片。这是可沿棱柱轴滑移的圈。其截面取决于沉淀物的形状,其滑移方向取决于位错的伯格斯矢量,即(1/2)⟨110⟩(图1-139)。

·p. 139·

应用先进的晶体生长技术,如分子束外延生长,可以制备人工周期的多层膜。电子显微术从其横截面可揭示所得制品的精确几何信息,尤其是界面的质量及接续层的厚度。但由于透射电子显微术的制样是破坏性的,所以它不大可能成为常规的检验手段,但却可对比较不直接和不够精确的非破坏性检验进行重要的校正,尤其可在原子分辨的水平上检

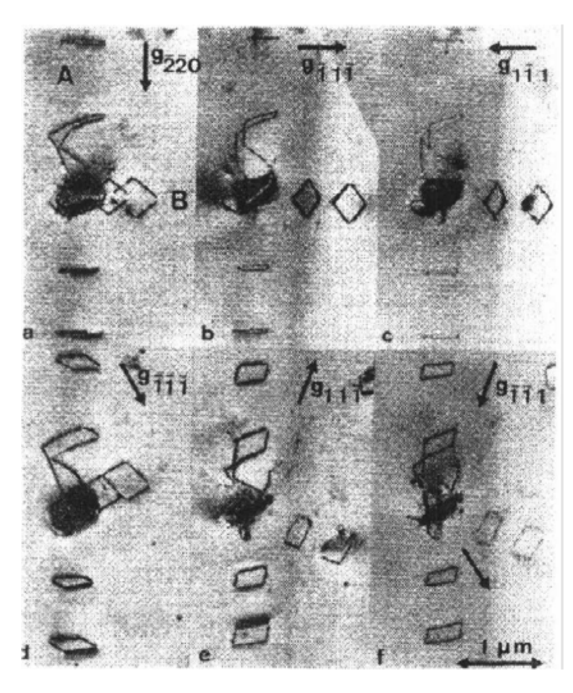


图1-139 硅中沿沉淀物周围的棱柱状印记(经 Bender 同意)

图1-140 InSb/GaAs 界面上的错配位错。插图给出两个位错的放大像；注意 GaAs 层内的多余半原子面(经 Luyten 同意)

查界面的质量。

在不同外延层之间的界面常有错配位错，这可用高分辨像直接观察到。图1-140给出 InSb 和 GaAs 层间位错的像，在点阵常数较小的 GaAs 层内刃位错的多余半原子面清楚可见。

1.12.14 非化学比超结构

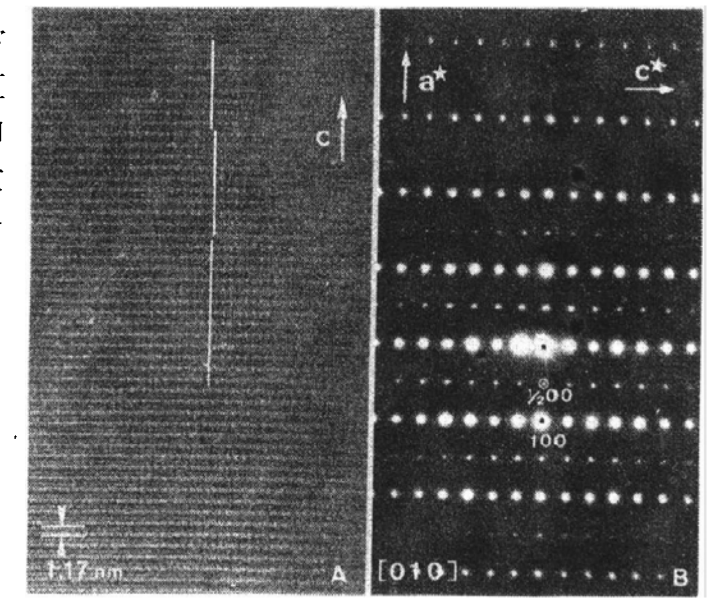


图1-141 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中空位有序的$2a_0$结构的(a)高分辨像；(b)衍射图(Reyes-Gasga 等，1989)

由于 T_c 值在很大程度上受氧含量与晶体中容纳氧原子的方式的影响，在高温超导体中关于氧的化学状态是很重要的。在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$化合物中，氧的缺损主要与结构中的 Cu 层有关。层中含有 O—Cu—O—Cu—O 链与 b_0轴平行而在 a_0方向上分隔开。正是这种结构破坏了四次对称而退化为正交对称。在氧缺损的晶体中有强烈的倾向在 CuO 层上贫化整条链，而不是由氧空位把链分成段。这样随着缺氧量的增加，链之间的平均间距也增加。在 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$的情况，链平均间距为$2a_0$。这是首次由电子显微像观察到的(Zandbergen 等，1987)。稍后$3a_0$以及$2a_0$与$3a_0$混合序列的复杂结构也被看到了(Reyes-Gasga 等，1989)。由于氧的原子序小，在高分辨像中并不产生显著的像点衬度，但从衍射

及显微像中都可以得到上述$2a_0$结构的证据及铜氧链间距的空间排列的直观像(图1-141)。

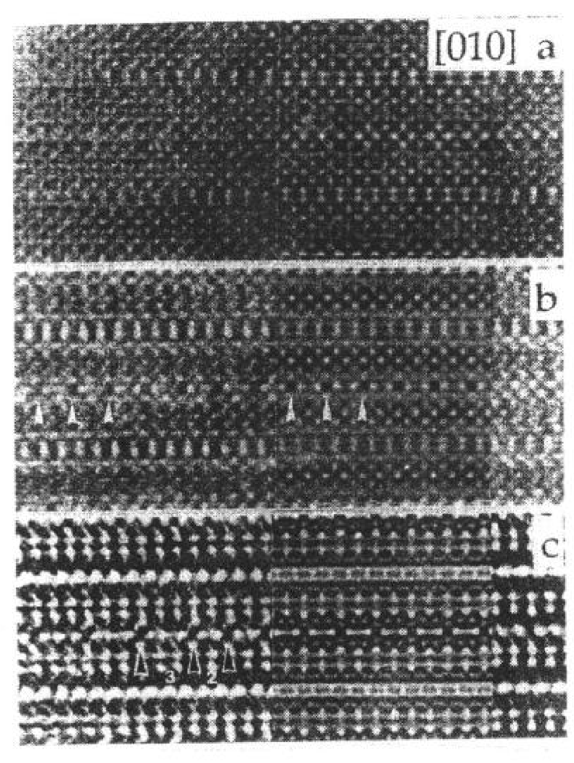


图1-142 $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$相中空位有序$3a_0$结构的高分辨像。插图是根据空位列周围的钡原子松弛模型所作的计算模拟像(经 Krekels 同意)

在1—2—3.5化合物中在单一 CuO 层上类似的$2a_0$和$3a_0$氧缺损结构也被发现了。空位列周围重原子的松弛使得空位链变得可见,图1-142给出相应的高分辨像(Krekels 等,1991)。

在 $La_2CuO_{4-\delta}$中氧的缺损是由在 CuO_6八面体的共棱连接的晶体学切变面结构来容纳的。而晶体学切变面又有强烈的倾向形成均匀间距的长周期结构。这样的结构可以由高分辨像揭示出来,如图1-143所示。像的右下角在最薄区勾划出镧、铜原子柱及八面体的位置(Van Tendeloo 和 Amelinckx,1991)。

•p. 140•

$Ca_{0.85}CuO_2$结构在复杂的非化学比结构容纳于简单结构方面是与众不同的(Milat 等,1991)。简单结构是条带的正交网格,条带本身是中间填着 Ca 原子的 CuO_4组共棱平面连接结构。沿条带方向,即 b_0看去,条带是有心矩形排列。沿 a_0方向看去,即沿 CuO_4面的法线方向看去,铜的亚点阵也是有心矩形的。沿着 b_0方向网格有由变形的氧八面体穿插形成的通道,钙原子占据着沿这些通道的位置。库伦斥力倾向于使它们排布均匀,而在另一方面氧八面体的中心又是钙原子的优先位置。实际的构型是两者平衡的结果,即一方面有均匀的列,另方面每隔5个被钙原子占领通道的列,出现一个空位,结果原子比为 Cu/Ca≈6/5。沿着合适的方向高分辨像可将铜原子网格与通道钙原子同时成像,如图1-144中的交替原子列。从中可以看去沿铜原子列7个像点(即6个 b_0间距)对应于钙原子列的6个像点(5个间距)。超结构在铜、钙原子间距的最小公倍取得一个周期,即$6b_0$,钙原子沿通道方向的平均间距为$(6/5)b_0$。

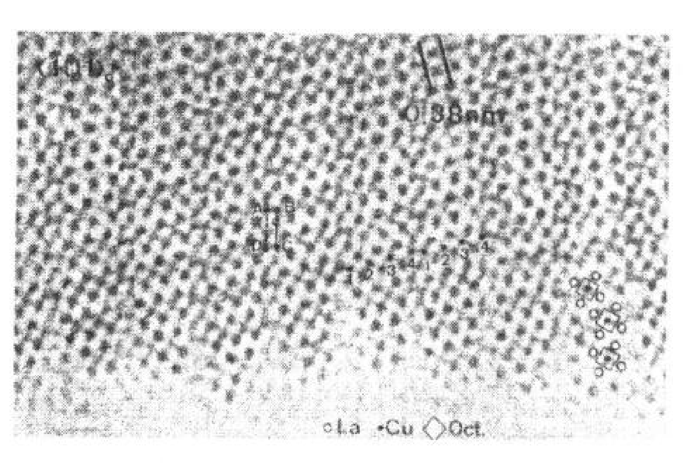
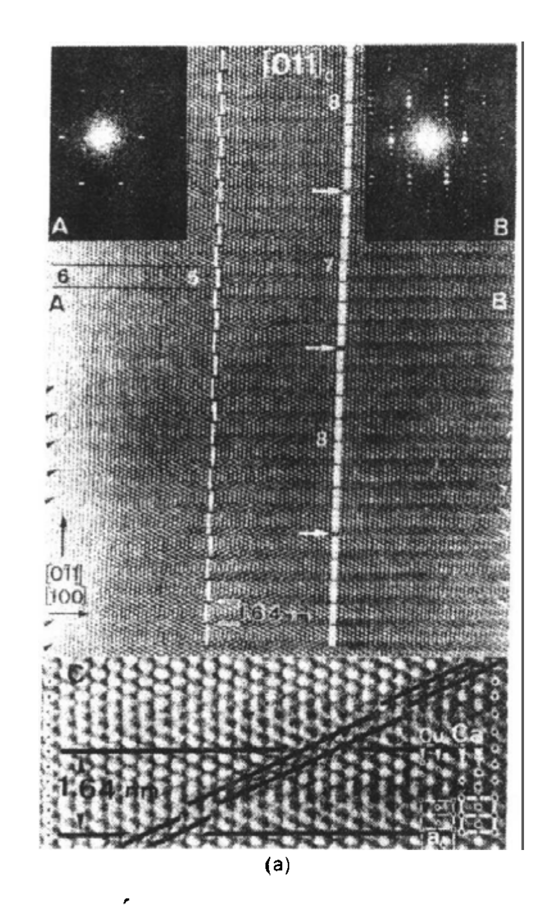


图1-143 在 $La_2CuO_{4-\delta}$中氧的缺损造成切变结构的高分辨像(Van Tendeloo 和 Amelinckx,1992)

•p. 141•



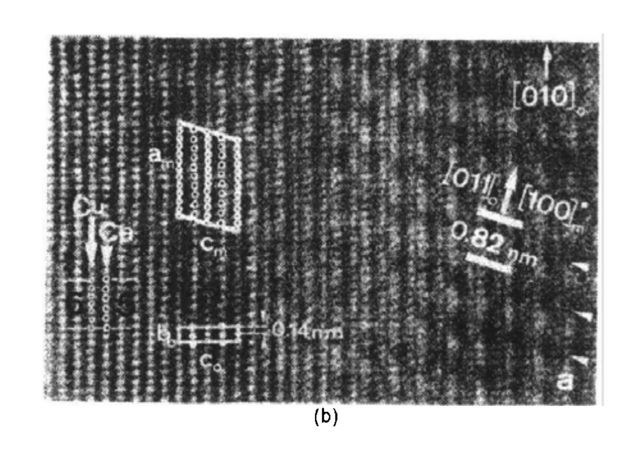


图1-144　$Ca_{0.85}CuO_2$结构中非公度结构的高分辨像(Milat 等,1991)。(a)[011]₀带轴,请与图1-82对比;(b)[010]₀方向。注意铜、钙原子列之间的关系

1.12.15　其它应用

1.12.15.1　原位研究

冷却台和加热台的问世使得原位研究相转变成为可能。当样品经历无序至有序转变时,会出现不同的相及畴结构。非公度畴壁的产生与湮灭可用非公度反射的衍射斑所作的暗场像观察到。

·p. 142·

正钒酸铅及石英中相变的静态像已在图1-119和1-118中分别给出过。当进行这类观察时,要意识到电子束在样品中的效应,根据样品本身的热传导能力,电子辐照会导致样品升温,有时也可能引起辐照损伤,从而干扰转变。

1.12.15.2　辐照损伤

电子显微术,特别是高压电子显微术已广泛用于研究辐照效应及辐照后的缺陷排列构型。点缺陷、析出物、小位错圈都可以用上面介绍的方法来表征(1.6.3.7节)。

1.12.15.3　辐照有序

对诸如 Ni_4Mo 这类存在短程序的合金进行原位观察时会发现一些令人意外的结果。

当在低温用1MV 电子辐照，有序的 Ni_4Mo 变成完全无序。而在低于但十分接近有序至无序转变温度辐照时，辐照可使合金有序到一定程度。有序度可以用衍射图中有序衍射斑的强度演化来测量。这些现象是几个过程竞争的结果，即由于辐照温升引起辐照增强扩散的有序效应与辐照加强原子振动引起的无序效应之间的平衡。在一定的温度区间，短程序态会由于辐照而产生。某些合金相在热处理不是有序的，却在电子辐照下变成有序。Russell曾对此作过综述(1985)。

1.12.15.4 磁畴结构

磁畴壁，包括 Néel 壁及 Bloch 壁，可用洛伦兹衬度进行研究。磁化向量在跨过畴壁时改变方向和(或)改变符号。结果由于洛伦兹力作用，电子束在壁两边偏折得不一样。在欠焦条件下畴壁会呈亮线或暗线，这取决于壁对磁化向量的改变是在样品的下表面畴壁位置处增加了还是减少了电子。

1.13 致　谢

作者感谢许多同事同意使用他们的照片；他们的名字已在文中或图例中列出。我还感谢我的同事 J. Van Landuyt 教授和 G. Van Tendeloo 教授所作的有益的讨论和提供准备这篇文章的设施。特别感谢 D. Van Dyck 教授在一些理论问题上的有启发性的讨论。大多数的照片是由 G. Van Tendeloo 教授提供的。感谢 F. Schallenberg 和 A. De Muynck 精巧地洗印照片；感谢 A. De Belder 和 H. Evens 耐心地打印手稿；感谢 M. Schrijnemakers 细心地绘制线图。

1.14 参考文献

Aerts, E., Delavignette, P., Siems, R., Amelinckx, S. (1962), *J. Appl. Phys. 33*, 3078.

Amelinckx, S. (1964), *The Direct Observation of Dislocations*, Suppl. 6 in: *Solid State Physics:* Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). London: Academic Press.

Amelinckx, S. (1978–79), *Chimica Scripta 14*, 197.

Amelinckx, S. (1979), in: *Dislocation in Solids*, Vol. 2, Chap. 6: Nabarro, F. R. N. (Ed.). Amsterdam: North Holland, p. 68.

Amelinckx, S. (1986a), *J. Electron. Microscop. Techn. 3*, 131.

Amelinckx, S. (1986b), in: *Examining the Submicron World:* Nato-ASI, Series B, Vol. 137. New York: Plenum Press, p. 71.

Amelinckx, S., Delavignette, P. (1962), *J. Appl. Phys. 33*, 1458.

Amelinckx, S., Van Landuyt, J. (1978), in: *Diffraction and Images in Material Science:* Amelinckx, S., Gevers, R., Van Landuyt, J. (Eds.). Amsterdam, New York, Oxford: North Holland, p. 107.

Amelinckx, S., Van Landuyt, J. (1989), in: *Encyclopedia of Physical Science and Technology, 1989 Yearbook:* Meyers, R. (Ed.). London: Academic Press, p. 617.

Amelinckx, S., Van Landuyt, J., Van Tendeloo, G. (1984), in: *Modulated Structure Materials:* Tsakalakos, T. (Ed.). Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ., p. 183.

Amelinckx, S., Van Tendeloo, G., Van Dyck, D., Van Landuyt, J. (1989a), *Phase Transitions, Vol. 16/17*, 3.

Amelinckx, S., Van Heurck, C., Van Tendeloo, G. (1989b), in: *Quasi-crystals and Incommensurate Structures in Condensed Matter, Proc. Third Intern. Meeting on Quasi-crystals (Mexico):* Yacaman, M. J., Romen, D., Castaño, V., Gomez, A. (Eds.). Singapore: World Scientific, p. 300.

Art, A., Gevers, R., Amelinckx, S. (1963), *Phys. Stat. Sol. 3*, 967.

Ashby, M. F., Brown, L. M. (1963), *Phil. Mag. 8*, 1083, 1649.

Bassett, G. A., Menter, J. W., Pashley, D. W. (1958), *Proc. Roy. Soc. A 246*, 345.

Bethe, H. A. (1928), *Ann. Physik [4] 87*, 55.

Bethge, H., Heydenreich, J. (Eds.) (1982), *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.

Bilby, B. A., Bullough, R., Smith, E. (1955), *Proc. Roy. Soc. A 231*, 263.

Bird, D. M., Withers, R. L. (1986), *J. Phys. C 19*, 3497, 3507.

Bormann, G. (1941), *Physik Z. 42*, 157.

Bormann, G. (1950), *Z. Physik 127*, 297.

Boulesteix, C., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1976), *Phys. Stat. Sol. (a) 33*, 595.

Bragg, W. L. (1929), *Nature 124*, 125.

Broddin, D., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Amelinckx, S., Loiseau, A. (1988), *Phil. Mag. B 57, Nr. 1*, 31.

Broddin, D., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1989), *Phil. Mag. 59, Nr. 1*, 47.

Broddin, D., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1990), *J. Phys. Condens. Matter 2*, 3459.

Chik, K. P., Wilkens, M., Rühle, M. (1967), *Phys. Stat. Sol. 23*, 113.

Cockayne, D. J. H., Ray, I. L. E., Whelan, M. J. (1969), *Phil Mag. 20*, 1265.

Cockayne, D. J. H., Jenkins, M. J., Ray, I. L. E. (1971), *Phil Mag. 24*, 1383.

Coene, W., Bender, H., Amelinckx, S. (1985a), *Phil. Mag. A 52*, 369.

Coene, W., Bender, H., Lovey, F. C., Van Dyck, D., Amelinckx, S. (1985b), *Phys. Stat. Sol. (a) 87*, 483.

Cowley, J. M. (1950), *J. Appl. Phys. 24*, 24.

Cowley, J. M., Iijima, S. (1972), *Z. Naturf. A 27*, 445.

Cowley, J. M., Moodie, A. F. (1957), *Acta Cryst. 10*, 609.

Darwin, C. G. (1914), *Phil. Mag. 27*, 315, 675.

Delavignette, P., Amelinckx, S. (1962), *J. Nucl. Mater. 5*, 17.

De Ridder, R. (1978), in: *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science:* Amelinckx, S., Gevers, R., Van Landuyt, J. (Eds.). Amsterdam, New York, Oxford: North Holland, p. 429.

De Ridder, R., Amelinckx, S. (1971), *Phys. Stat. Sol. (b) 43*, 541.

De Ridder, R., Van Tendeloo, G., Van Dyck, D., Amelinckx, S. (1976), *Phys. Stat. Sol. (a) 38*, 663.

De Ridder, R., Van Tendeloo, G., Van Dyck, D., Amelinckx, S. (1977), *Phys. Stat. Sol. (a) 40*, 669.

De Wolff, P. M. (1974), *Acta Cryst. A 30*, 777.

De Wolff, P. M. (1984), *Acta Cryst. A 40*, 34.

De Wolff, P. M., Janssen, T., Janner, A. (1981), *Acta Cryst. A 37*, 625.

Drum, C. M., Whelan, M. J. (1965), *Phil. Mag. 11*, 205.

Duneau, M., Katz, A. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54*, 2688.

Edmondson, B. (1963), *Proc. Joint Conf. on Inorganic and Intermetallic Crystals*, Univ. of Birmingham (U.K.).

Elliott, R. J. (1961), *Phys. Rev. 124*, 346.

Elser, V. (1985), *Phys. Rev. B32*, 4892.

Elser, V. (1986), *Acta Cryst. A42*, 36.

Eshelby, J. D., Stroh, A. N. (1951), *Phil. Mag. [7], 42*, 1401.

Essmann, U., Wilkens, M. (1964), *Phys. Stat. Sol. 4*, K53.

Ewald, P. P. (1917), *Ann. der Phys. 54*, 519.

Fejes, P. L. (1977), *Acta Cryst. A 33*, 109.

Frangis, D., Kuypers, S., Manolikas, C., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1990), *Journal of Solid State Chem. 84*, 314.

Friedel, J. (1964), *Dislocations*. London: Pergamon.

Fujiwara, K. (1957), *J. Phys. Soc. Japan 12*, 7.

Gevers, R. (1962a), *Phil. Mag. 7*, 1681.

Gevers, R. (1962b), *Phil. Mag. 7*, 59.

Gevers, R. (1962c), *Phil. Mag. 7*, 651.

Gevers, R. (1963a), *Phys. Stat. Sol. 3*, 2289.

Gevers, R. (1963b), *Phil. Mag. 7*, 769.

Gevers, R. (1978), in: *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science:* Amelinckx, S., Gevers R., Van Landuyt, J. (Eds.). Amsterdam, New York, Oxford: North Holland, p. 9.

Gevers, R., Art, A., Amelinckx, S. (1963), *Phys. Stat. Sol. 3*, 1563.

Gevers, R., Delavignette, P., Blank, H., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1964a), *Phys. Stat. Sol. 5*, 595.

Gevers, R., Art, A., Amelinckx, S. (1964b), *Phys. Stat. Sol. 7*, 605.

Gevers, R., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1965), *Phys. Stat. Sol. 11*, 689.

Glaser, W. (1952), *Grundlagen der Elektronoptik*. Wien: Springer Verlag.

Goringe, M. J., Valdré, U. (1966), *Proc. Roy. Soc. A 295*, 192.

Grinton, G. R., Cowley, J. M. (1971), *Optik 34*, 221.

Groves, G. W., Kelly, A. (1961), *Phil. Mag. [8] 6*, 1527.

Groves, G. W., Kelly, A. (1963), *Proc. Joint Conf. on Inorganic and Intermetallic Crystals*, Univ. of Birmingham (U.K.).

Groves, G. W., Whelan, M. J. (1962), *Phil. Mag. [8] 7*, 1603.

Hashimoto, H., Whelan, M. J. (1963), *J. Phys. Soc. Japan 18*, 1706.

Hashimoto, H., Uyeda, R. (1957), *Acta Cryst. 10*, 143.

Hashimoto, H., Mannami, M., Naiki, T. (1961), *Phil. Trans. Royal Soc. 253*, 459.

Hashimoto, H., Howie, A., Whelan, M. J. (1962), *Proc. Roy. Soc. A 269*, 80.

Hashimoto, H., Endo, H., Takai, Y., Tomita, H., Yokota, Y. (1978–79), *Chemica Scripta 14*, 23.

Head, A. K. (1967), *Aust. J. Phys. 20*, 557.

Heidenreich, R. D. (1949), *J. Appl. Phys. 20*, 993.

Hibi, T. (1962), in: *Fifth Int. Congress on Electron Microscopy*. New York: Academic Press, p. KK1.

Hirsch, P. B., Horne, R. W., Whelan, M. J. (1956), *Phil. Mag. 1*, 667.

Hirsch, P. B., Silcox, J. (1958), in: *Growth and Perfection of Crystals:* Doremus, R. H., Roberts, B. W., Turnbull, D. (Eds.). New York: Wiley, p. 262.

Hirsch, P. B., Silcox, J., Smallmann, R., Westmacott, K. (1958), *Phil. Mag. [8] 3*, 897.

Hirsch, P. B., Howie, A., Whelan, M. J. (1960), *Phil. Trans. Roy. Soc. A 252*, 499.

Hirsch, P. B., Howie, A., Whelan, M. J. (1962), *Phil. Mag. [8] 7*, 2095.

Hirsch, P. B., Nicholson, R. B., Howie, A., Pashley, D. W., Whelan, M. J. (1965), *Electron Microscopy of Thin Crystals*. London: Butterworths.

Howie, A., Whelan, M. J. (1960), *Proc. European Reg. Conf. on Electron Microscopy*, Delft, Vol. 1, p. 194.

Howie, A., Whelan, M. J. (1961), *Proc. Roy. Soc. A 263*, 217.

Howie, A., Whelan, M. J. (1962), *Proc. Roy. Soc. A 267*, 206.

Humble, P. (1978), in: *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science:* Amelinckx, S., Gevers, R., Van Landuyt, J. (Eds.). Amsterdam, New York, Oxford: North Holland, p. 315.

Janssen, T., Janner, A. (1987), *Advances in Physics 36*, 519.

Johansson, C. H., Linde, J. O. (1925), *Ann. Physik [4] 78*, 439.

Kikuchi, S. (1928), *Japan J. Phys. 5*, 23.

Kirkland, E. J. (1984), *Ultramicroscopy 15*, 151–157.

Krekels, T., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S., Karpinski, J., Kaldis, E., Rusiecki, S. (1991), *Appl. Phys. Lett. 59*, 23.

Kuypers, S., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Amelinckx, S., Shu, H. W., Jaulmes, S., Flahaut, J., Laruelle, P. (1988), *J. of Solid State Chemistry 73*, 192.

Kuypers, S., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1989), *Acta Cryst. A 45*, 291.

Levine, D., Steinhardt, P. J. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 2477.

Levine, D., Steinhardt, P. J. (1986), *Phys. Rev. B 34*, 596.

Lynch, D. F., O'Keefe, M. A. (1972), *Acta Cryst. A 28*, 536.

Lynch, D. F., Moodie, A. F., O'Keefe, M. A. (1975), *Acta Cryst. A 29*, 537.

Mannami, M. (1960), *Acta Cryst. 13*, 363.

Mannami, M. (1962), *J. Phys. Soc. Japan 17*, 1160.

Manolikas, C., Amelinckx, S. (1980a), *Phys. Stat. Sol. (a) 60*, 607.

Manolikas, C., Amelinckx, S. (1980b), *Phys. Stat. Sol. 61*, 179.

Manolikas, C., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1979), *Phys. Stat. Sol. (a) 53*, 327.

McGillavry, C. H. (1940), *Physica 7*, 329.

McMillan, W. L. (1976), *Phys. Rev. B 14*, 1496.

Menter, J. W. (1956), *Proc. Roy. Soc. A 236*, 119.

Milat, O., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S., Babu, T. G. N., Greaves, C. (1992), *Journal of Solid State Chemistry 97*, 405.

Mott, N. F., Massey, H. S. W. (1949), *The Theory of Atomic Collisions*. Oxford: Clarendon Press.

O'Keefe, M. A. (1973), *Acta Cryst. A 29*, 389.

Overhauser, A. W. (1962), *Phys. Rev. B3*, 1373.

Pasemann, M., Scheerschmidt, K. (1982), in: *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik:* Bethge, H., Heydenreich, J. (Eds.). Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, p. 257.

Pashley, D. W., Menter, J. W., Bassett, G. A. (1957), *Nature 179*, 752.

Pérez-Mato, T. M., Madariaga, G., Tillo, M. J. (1984), *Phys. Rev. B 30*, 1534.

Pérez-Mato, T. M., Madariaga, G., Tillo, M. J. (1986), *J. Phys. C 19*, 2613.

Reyes-Gasga, J., Krekels, T., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Amelinckx, S., Bruggink, W. H. M., Verweij, H. (1989), *Physcia C 159*, 831.

Ruedl, E., Delavignette, P., Amelinckx, S. (1962a), *Proc. I.A.E.A. Symposium on Radiation Damage in*

Solids and Reactor Materials, Venice 1962, Vol. 1, p. 363.

Ruedl, E., Delavignette, P., Amelinckx, S. (1962b), *J. Nucl. Mater. 6*, 46.

Rühle, M. (1967), *Phys. Stat. Sol. 19*, 263, 279.

Rühle, M., Wilkens, M., Essmann, U. (1965), *Phys. Stat. Sol. 11*, 819.

Russell, K. C. (1985), *Progr. Mat. Sci. 28*, 229.

Schechtman, D., Blech, I., Gratias, D., Cahn, J. W. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 1951.

Scherzer, O. (1949), *J. Appl. Phys. 20*, 20.

Serneels, R., Snijkers, M., Delavignette, P., Gevers, R., Amelinckx, S. (1973), *Phys. Stat. Sol. (b) 58*, 277.

Siems, R., Delavignette, P., Amelinckx, S. (1962a), *Phys. Stat. Sol. 2*, 421.

Siems, R., Delavignette, P., Amelinckx, S. (1962b), *Phys. Stat. Sol. 2*, 636.

Snijkers, M., Serneels, R., Delavignette, P., Gevers, R., Amelinckx, S. (1972), *Crystal Lattice Defects 3*, 99.

Spence, J. C. H. (1981), *Experimental High Resolution Electron Microscopy*, in: *Monographs on the Physics and Chemistry of Materials, Oxford Science Publications*. Oxford: Clarendon.

Takagi, S. (1962), *Acta Cryst. 15*, 1311.

Takeda, M., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1988), *Acta Cryst. A 44*, 938.

Thomas, G. (1962), *Transmission Electron Microscopy of Metals*. New York: J. Wiley.

Thomas, G. (1978), in: *Diffraction and Imaging Techniques in Materials Science:* Amelinckx, S., Gevers, R., Van Landuyt, J. (Eds.). Amsterdam, New York, Oxford: North Holland, p. 217.

Thomas, G., Goringe, M. J. (1979), *Transmission Electron Microscopy of Materials*. New York: J. Wiley.

Van Dyck, D. (1978), in: *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science:* Amelinckx, S., Gevers, R., Van Landuyt, J. (Eds.). Amsterdam, New York, Oxford: North Holland, p. 355.

Van Dyck, D., Coene, W. (1989), *Ultramicroscopy 15*, 29.

Van Dyck, D., Op de Beeck, M. (1990), *Proceedings of the XIIth. International Congress for Electron Microscopy*. San Francisco: San Francisco Press Inc., p. 26.

Van Dyck, D., De Ridder, R., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1977), *Phys. Stat. Sol. (a) 43*, 541.

Van Dyck, D., Conde, C., Amelinckx, S. (1979), *Phys. Stat. Sol. (b) 56*, 327.

Van Dyck, D., Danckaert, J., Coene, W., Selderslaghs, E., Broddin, D., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1989), in: *Computer Simulation of Electron Microscope Diffraction and Images:* Krakow, W., O'Keefe, M. (Eds.). Warrendale: The Minerals, Metals and Materials Society, p. 107.

Vanhellemont, J., Amelinckx, S. (1987), *J. Appl. Phys. 61 (b)*, 2176.

Van Landuyt, J., Gevers, R., Amelinckx, S. (1964), *Phys. Stat. Sol. 7*, 519.

Van Landuyt, J., De Ridder, R., Gevers, R., Amelinckx, S. (1970a), *Mat. Res. Bull. 5*, 353.

Van Landuyt, J., Remaut, G., Amelinckx, S. (1970b), *Phys. Stat. Sol. 41*, 271.

Van Landuyt, J., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1974), *Phys. Stat. Sol. (a) 26*, K9.

Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1973), *Mat. Res. Bull. 8*, 721.

Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1974a), *Phys. Stat. Sol. (a) 22*, 621.

Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1974b), *Acta Cryst. A30*, 431.

Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1977), *Phys. Stat. Sol. (a) 43*, 553.

Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1978), *Phys. Stat. Sol. (a) 49*, 337.

Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1981), *Phys. Stat. Sol. (a) 65*, 431.

Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1986), *Scripta Met. 20*, 335.

Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1991), *Physica C 176*, 575.

Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Delavignette, P., Amelinckx, S. (1974a), *Phys. Stat. Sol. (a) 25*, 697.

Van Tendeloo, G., Delavignette, P., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1974b), *Phys. Stat. Sol. 26*, 299.

Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1976), *Phys. Stat. Sol. (a) 33*, 723.

Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1982), *40th Annual Proc. Electron Microscopy Society of America:* Bailey, G. W. (Ed.), p. 340.

Van Tendeloo, G., Ghose, S., Amelinckx, S. (1989a), *Phys. Chem. Minerals 16*, 311.

Van Tendeloo, G., Van Heurck, C., Amelinckx, S. (1989b), *Solid State Commun. 71*, 705.

Van Tendeloo, G., Op de Beeck, M., Amelinckx, S., Bohr, J., Krätschmer, W. (1991), *Europhys. Lett. 15 (3)*, 215.

Verwerft, M., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Coene, W., Amelinckx, S. (1988), *Phys. Stat. Sol. (a) 109*, 67.

Verwerft, M., Van Dyck, D., Brabers, W. A. M., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1989), *Phys. Stat. Sol. (a) 112*, 451.

Whelan, M. J. (1958–59), *J. Inst. Met. 87*, 392.

Whelan, M. J. (1978), in: *Diffraction and Imaging Techniques in Materials Science:* Amelinckx, S., Gevers, R., Van Landuyt, J. (Eds.). Amsterdam, New York, Oxford: North Holland, p. 43.

Whelan, M. J., Hirsch, P. B. (1957), *Phil. Mag. 2*, 1121, 1303.

Wilkens, M. (1978), in: *Diffraction and Imaging Techniques in Materials Science:* Amelinckx, S., Gevers, R., Van Landuyt, J. (Eds.). Amsterdam, New York, Oxford: North Holland, p. 185.

Yamamoto, A. (1980), *Phys. Rev. B22*, 373.

Yamamoto, A. (1982a), *Acta Cryst. A37*, 838.

Yamamoto, A. (1982b), *Acta Cryst. B38*, 1446, 1451.

Yamamoto, A. (1985), *Acta Cryst. A38*, 87.

Yasuda, K., Nakagawa, M., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1987), *Journal of Less-Common Metals 135*, 169.
Yoshioka, H. (1957), *J. Phys. Soc. Japan 12*, 628.
Zandbergen, H. W., Van Tendeloo, G., Okabe, T., Amelinckx, S. (1987), *Phys. Stat. Sol. (a) 103*, 45.
Zandbergen, H. W., Groen, W. A., Mylhoff, F. C., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1988), *Physica C 156*, 325.

一般阅读资料

Amelinckx, S. (1964), *The Direct Observation of Dislocations*, Supplement 6 in: *Solid State Physics:* Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). London: Academic Press.
Diffraction and Imaging Techniques in Material Science (1970, 1978): Amelinckx, S., Gevers, R., Van Landuyt, J. (Eds.). Amsterdam, New York, Oxford: North Holland, Publishing Company.
Dislocation in Solids (1979): Nabarro, F. R. N. (Ed.). Amsterdam, New York, Oxford: North Holland, Publishing Company.
Hirsch, P. B., Nicholson, R. B., Howie, A., Pashley, D. W., Whelan, M. J. (1965), *Electron Microscopy of Thin Crystals*. London: Butterworths.
Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik (1982): Bethge, H., Heydenreich, J. (Eds.). Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.
Spence, J. C. H. (1981), *Experimental High Resolution Electron Microscopy, Monographs on the Physics and Chemistry of Materials, Oxford Science Publications*. Oxford: Clarendon Press.
Thomas, G. (1962), *Transmission Electron Microscopy of Metals*. New York: John Wiley and Sons Inc.

2　分析电子显微术

Ernest　L. Hall

GE Corporate Research and Development, Schenectady, NY, U. S. A.

(周　敬　译)

目录

符号与缩语表

A_d	固态 X 射线探测器的面积
A	原子量
A,B,C	元素
B	电子枪亮度
b	电子束的展宽
C_A, C_B	元素 A 和 B 的重量份额
C_s	球差
C_1, C_2	第一和第二聚光镜
c	CBED 盘的直径
d_p	电子束直径(探针直径)
d	面间距
d_i	缩小像的直径
d_{sa}	有球差的电子束直径
d_0	电子源的直径
E, E_0	能量,初始电子能量
ΔE	能量损失
E_c	边能量
E_M	平均电子能量
$G, G_x, G_1, G_2 \cdots$	HOLZ 环的直径
g	衍射盘的间距

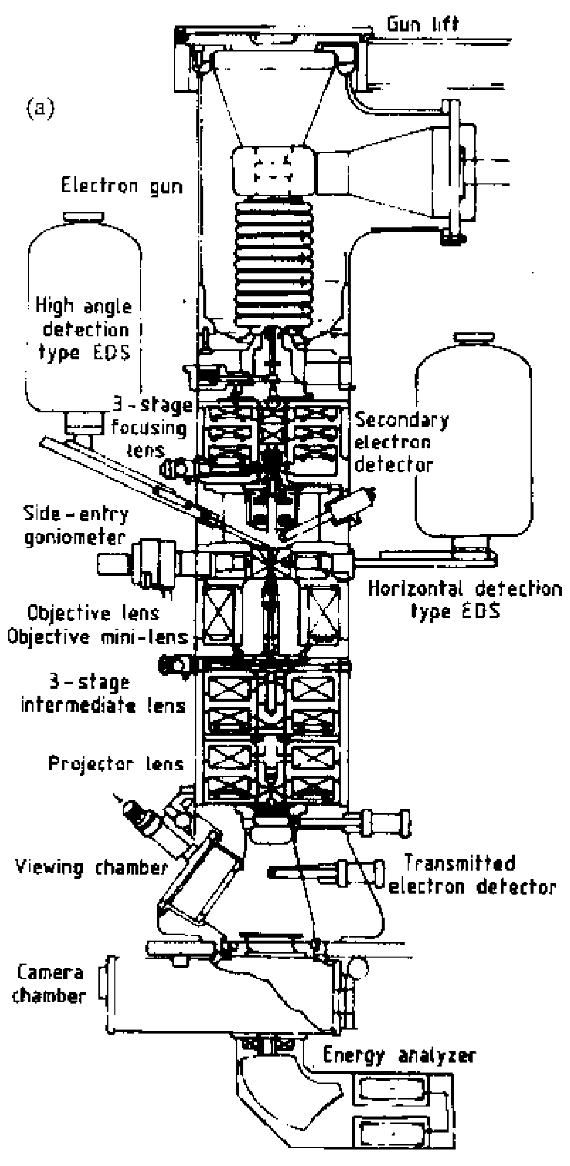
$H, H_x, H_1, H_2\cdots$	沿电子束方向的间距
I	束流
I_A, I_B	元素 A,B 的 X 射线强度
$I_K(I_{AK}, I_{BK})$	(元素 A,B)窗口宽度为 Δ 的 K 边强度
I_p	等离子损失峰强度
$I_{0\Delta}$	窗口从 0eV 到 ΔeV 的强度
I_0	零损失峰的强度
k_{AB}	元素 A,B 在 Cliff-Lorimer 公式中的比例因子
k_{AB}^{TF}	无限薄膜的 k_{AB}
L	相机长度(样品到底片的距离)
l	X 射线探测器到样品的距离
m	(入射)电子的质量
$N,(N_A, N_B)$	(元素 A,B 的)原子数目
n_i	整数
Q	电离截面
R	空间分辨率
R_A	原子半径
r, r_A, r_B	吸收边阶跃比
s, s_i	偏离 θ_B 的偏离参数
t	样品(或膜)厚度
U	过电压
V	(入射)电子的速度
V_0	显微镜高压
X	荧光校正因子
Z	原子序数
α	电子束会聚半角
α_p	样品上的会聚角
α_X	X 射线出射角(take off angle)
α_a	电子进入束形成透镜的角度范围
α_c	TEM 照明角
α_i	第一聚光透镜形成的会聚角
α_s	AEM 照明角
β_c	TEM 物镜角
β_s	AEM 探测器角
β_0	EEL 谱仪收集角
Δ	能量窗口
ϵ	探测器吸收参数

θ_e	弹性散射角
θ_B	布拉格角
θ_i	非弹性散射角
λ	电子波长
$(\mu/\rho)_{SPEC}^{X}$	元素 X 的 X 射线质量吸收系数
ξ_g	消光距离
ρ	样品密度
σ	高斯分布函数的参数
$\sigma_K(\sigma_{AK},\sigma_{BK})$	(元素 A、B 的)K 壳层激发的电离截面
Ω	X 射线收集的立体角
ω	荧光产额

ADF	环形暗场
AEM	分析电子显微镜
ALCHEMI	通道增强显微分析原子定位
BSE	背散射电子
BN	氮化硼
CBED	会聚束电子衍射
CRT	阴极射线管(显像管)
EDS	能散谱仪
EELS	电子能量损失谱仪
EXAFS	广延 X 射线吸收精细结构
f. c. c.	面心立方
FWHM	半高宽
HOLZ	高阶劳厄带
SAED	选区电子衍射
SE	二次电子
SEM	扫描电子显微镜
SIGMAK	计算 K 边电离截面的方法
SIGMAL	计算 L 边电离截面的方法
ST	透射扫描
STEM	透射扫描电子显微镜
TEM	透射电子显微镜
UTW	超薄窗口
YAG	钇铝石榴石
ZOLZ	零阶劳厄带

2.1 绪　　论

本卷第1章和第3章叙述了透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)的操作、性能和发展。这两种仪器从40年代开始沿着各自的道路发展。尽管这两种电镜的光学镜筒基本类似,但是TEM和SEM的工作方式及提供的信息仍然是各不相同的。在TEM中,用平行的高能电子束照射到一个能透过电子的薄样品上,然后用样品后面的透镜产生两种像。一种是高放大倍率、高分辨率的样品内部结构像;另一种是含有结晶学或晶体结构信息的选区电子衍射图。电子像或衍射图能够在荧光屏上看到。所以这种信息是“并联”提供的,即同时给出的。另一方面,SEM是用聚焦的低能电子束扫描块状样品的表面,利用电子与样品相互作用产生的各种信息成像或显微分析:二次电子像显示表面形貌;背散射电子像含有成分或晶体取向信息;收集到的X射线作化学分析。这种像是“串联”产生的,也就是按顺序在阴极射线管上逐行显示出来的。提供的只是表面或表层的信息。



大约1970年前后,有几个研究组和仪器厂认识到这两种类型仪器联合性能的价值,发出了新的混合仪器诞生的信号。这种混合仪器原来称之为透射扫描电子显微镜(STEM),但后来则称为分析电子显微镜(AEM)。60年代以来Peter Duncumb在英国,Tube Investment Research Laboratories (Duncumb, 1968)和Albert Crewe在美国University of Chicago (Crewe, 1970)以及其它工作者开始的工作为这种仪器的发展奠定了基础。70年代初在仪器发展及理论处理两方面的研究都有很快的进展。70年代中AEM可从一些商业厂家买到。使电子显微镜和材料科学这两个领域进入了一个革命阶段,即从单一仪器中单一样品上就可获得定量的、高空间分辨率的、化学的、结构的和结晶学等的综合信息。

“分析电子显微镜”这一术语对不同的研究者无疑有不同的意思,因此对这个术语下个定义是有用的。为此目的在本章我们将定义分析电子显微镜是这样一种仪器:它使用薄的能透过电子的薄膜样品、用聚焦的高能电子束(通常是100—400keV)与样品相互作用产生的各种信息来成像、电子衍射、

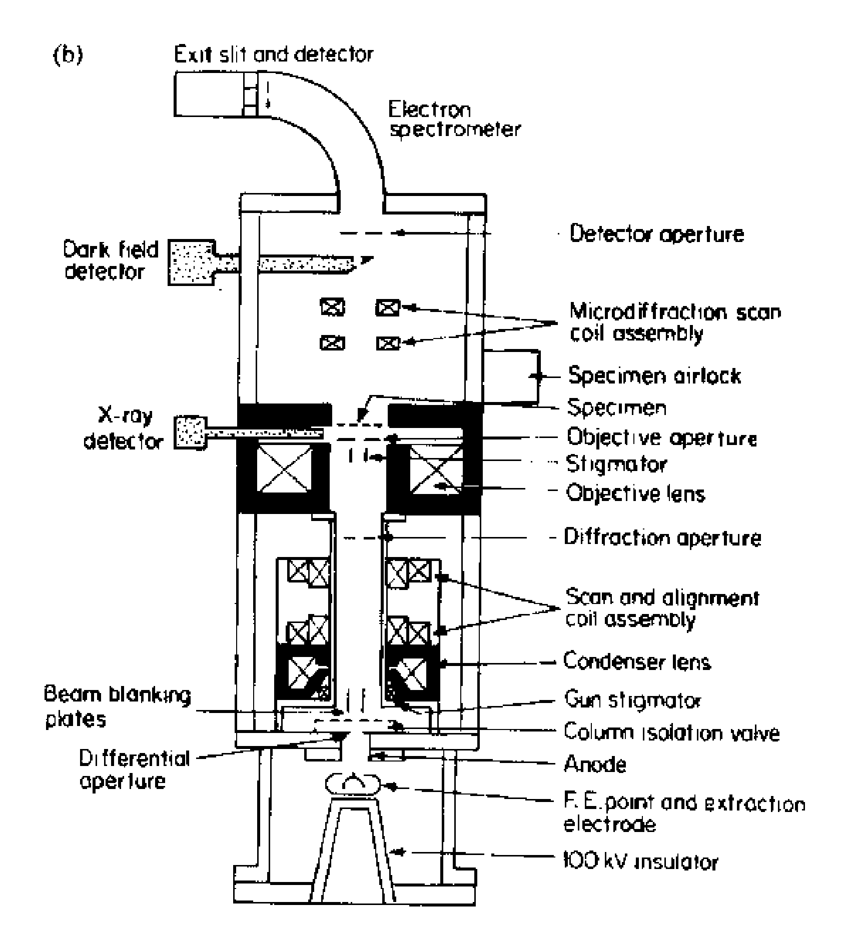


图 2-1 镜筒主要组成部分剖面示表图(a)TEM/STEM 型 AEM (JEOL);(b)“专用”型 AEM(VG 显微镜公司)

或显微分析。这只是一个工作上的定义,没有意图去做全面的或唯一的定义。例如许多 AEM 能够在与上述不同的模式下工作。可是这个定义有助于叙述本章所要考虑的显微镜。

· p. 153 ·

AEM 仪器沿着两个不同的途径发展,至今仍保留两种不同类型的仪器。第一种是 TEM/STEM 混合型仪器。它是在通常的 TEM 中加装了扫描功能及分析装置如 X 射线探测器、电子能量损失谱等。这类仪器具有 AEM、TEM 及 SEM 各种功能。也是目前用得最普遍的 AEM。第二种是称为“专用”型 AEM。它的光学镜筒与 SEM 类似。这种仪器不具备普通 TEM 的功能(换句话说它不能用样品后的透镜成像或作电子衍射图)。因此只在 AEM 或 SEM 模式下工作。图 2-1 是这两类仪器各自的电子光学镜筒的剖视图。

2.1.1 分析电子显微镜(AEM)基本原理

不管是哪种类型的 AEM,在 AEM 模式下其工作的基本原理是相同的:用样品前的透镜形成一个细小聚焦的电子束,也称电子探针。用它来扫描样品成像,或用来照射在欲做显微分析的某个特征物上。因此这种工作模式类似于 SEM 的模式。然而,在 AEM 中用薄的样品所得之结果与 SEM 中用块状样品与电子相互作用所得的结果是有基本差别

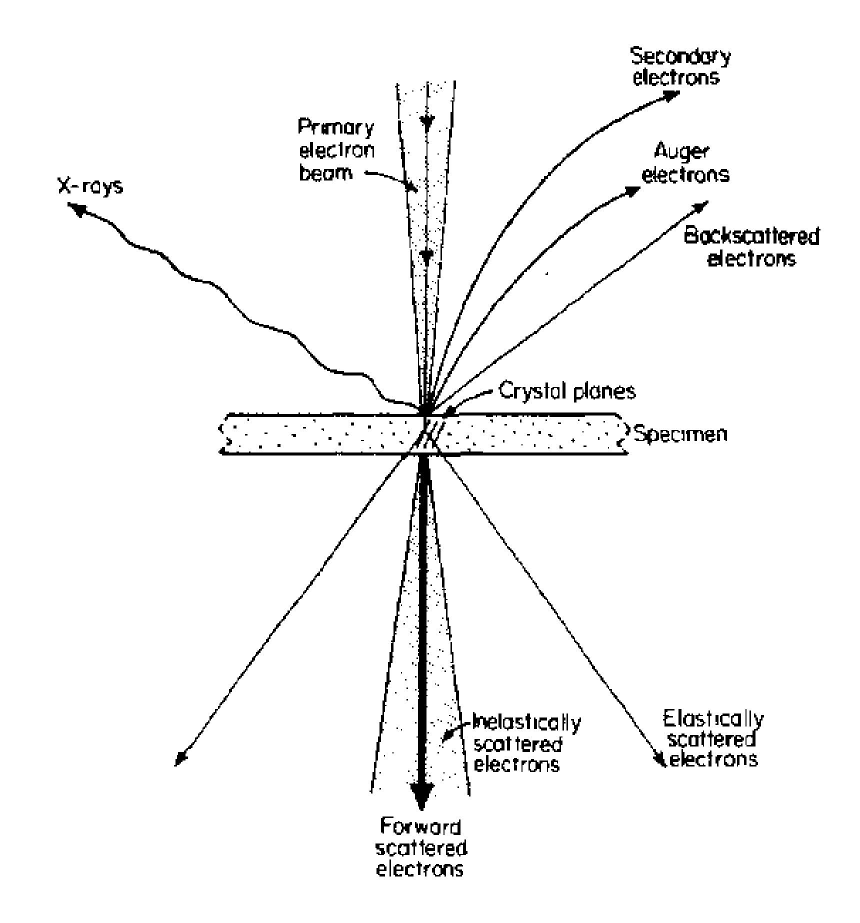


图 2-2 AEM 中电子与样品相互作用原理示意图

的。图 2-2 是在 AEM 中电子与样品相互作用产生的主要信息的示意图。这些信息可用于成像、晶体分析、或化学分析。分别叙述如下：

(a) 向前散射电子：大多数电子穿过样品时向前散射，即透射，或换言之，没有能量损失和没有改变方向。用探测器把这些电子收集起来形成一个样品内微观结构的透射扫描图像(ST)。这样的 ST 像的形貌特征类似于普通的 TEM 明场像。

(b) 非弹性散射电子：这些电子在穿过样品时损失了能量，且有小角度的方向改变。这些电子用于能量损失谱，提供有关样品的成分和化学信息。也能用于某些特殊成像模式。

(c) 弹性散射电子：在晶体材料中，弹性散射电子主要由衍射过程产生。这些电子没有能量损失，但是按照布拉格定律，根据不同的晶面间距被散射到不同的角度。在 AEM 模式中，弹性散射电子产生一个会聚束电子衍射(CBED)图。它包含有关晶体结构、对称性、取向和样品厚度等广泛信息。

(d) 二次电子(SE)：这些电子是样品外壳层释放出来的。在 SEM 中主要是用二次电子成像。在 AEM 中也能收集这些电子成像，反映样品的上表面的形貌特征。

• p. 154 •

(e) 背散射电子(BSE)：这些电子也是广泛地用于 SEM 中成像。它是入射电子束在样品内经过弹性和非弹性散射过程之后，再由上表面射出来的散射电子。在 AEM 中收集这些电子成像可反映样品上表面不同取向、不同平均原子量的区域的差别。

· p. 155 ·

(f) 俄歇(Auger)电子(AE):俄歇电子和X射线一样由样品原子内壳层被入射电子束电离而产生。发射俄歇电子的能量可用来测量样品的化学性质。这个信息仅来自于样品表面几个原子层之内。通常,AEM仪器不能收集俄歇电子。但是近年来,有少数仪器能够做到这一点。它们的特殊配置可用于研究AEM样品表面的结构和化学,同时又具有一般AEM模式的所有功能。这些仪器就是应用了俄歇电子谱。

(g) X射线:X射线谱是AEM中使用最广泛和最有力的分析功能之一。在AEM样品中电子照射区发出的X射线被收集起来,用于提供这一区域内化学成分的定量信息。

从上面简短的概述中能清楚看出,在AEM中可获得成像、衍射和显微分析等广泛的功能模式。而某些功能模式曾用于其它各种仪器如:X射线谱、二次电子及背散射电子探测用于SEM和电子探针中;俄歇电子谱仪也是重要的表面分析工具。然而,AEM的性能是集所有这些模式于一身,只用单一仪器、单一样品就可完成。而且,还有某些功能只能在AEM中获得,如透射电子成像、会聚束电子衍射和电子能量损失谱。

· p. 156 ·

上述的每一种成像和分析模式都有各自的能力和局限性。这就是本章要谈论的课题。这些模式的中心问题是产生一个照射到样品上的聚焦的电子束,这是我们首先要考虑的。接着将仔细地讨论在AEM中成像;X射线显微分析;电子能量损失谱以及会聚束电子衍射。本章的论述必须是简短的。至于更全面的讨论读者可参考Williams(1984)的书或Hren等(1979)及Joy等(1986)编的选集。

2.2 AEM中电子束的形成

在AEM中必须付出巨大的努力形成一个细的,约束较好的聚焦电子束。并且具有足够的束流以便产生我们所需的分析信号。如此特殊的关注有几个原因:首先,许多AEM需要最大的空间分辨率,因此必须尽可能地把电子束聚焦小,而且把所有入射电子约束在电子束之内。其次,AEM中产生的信号,有些本来是很弱的,例如因为样品很薄,产生的X射线的量就很低。因此在给定尺寸的电子束中具有尽量大的电流是很重要的。最后,AEM中的高能电子能够从镜筒的组成部分激发X射线,因此使电子束仔细的准直对中是必要的。束的直径和电流大小是受电子枪和样品前束形成的透光控制的,现叙述如下。

2.2.1 电子枪

现在大多数TEM/STEM混合型电子显微镜使用热发射电子源。普遍地应用钨丝和六硼化镧(LaB_6)灯丝。相反地,大多数"专用"型AEM则应用场发射钨丝发射源。这种枪为了能够可靠的运转,需要很高的真空度。这三种类型的电子枪主要差别是亮度(B),用单位立体角中的电流密度来描述。在电子枪的对比中这是一个最重要的标准。对于给定的电子束,亮度是

$$B = 4I/(\pi d_p \alpha)^2 \quad \text{A/cm}^2/\text{sr} \tag{2-1}$$

式中,I是束流,d_p是束直径,α是束会聚半角。表2-1列出了热电子W丝、LaB_6和场发射W丝等的电子枪的各种参数。场发射枪具有最高亮度值,其次是LaB_6,然后是W丝。因

此，用场发射 W 灯丝的显微镜能达到较高的空间分辨率，因为在小的（～2.0nm）电子束中能获得更大的电流。然而与场发射枪有关联的严格的真空要求（室温场发射枪约 10^{-8} Pa）[1]，限制了这种枪的使用，尤其是在混合型的 TEM/STEM 中的使用。此外，由于场发射枪有效源尺寸非常小，使得场发射枪的总的电流值相对地低于热电子发射枪（见表 2-1），因此这种枪不适于较低分辨率的分析工作。在一些情况下，使用加热的场发射枪，它对真空度的要求不太高（约 10^{-7}Pa）[2]，但这些枪比室温场发射枪的亮度要小，稳定性较差

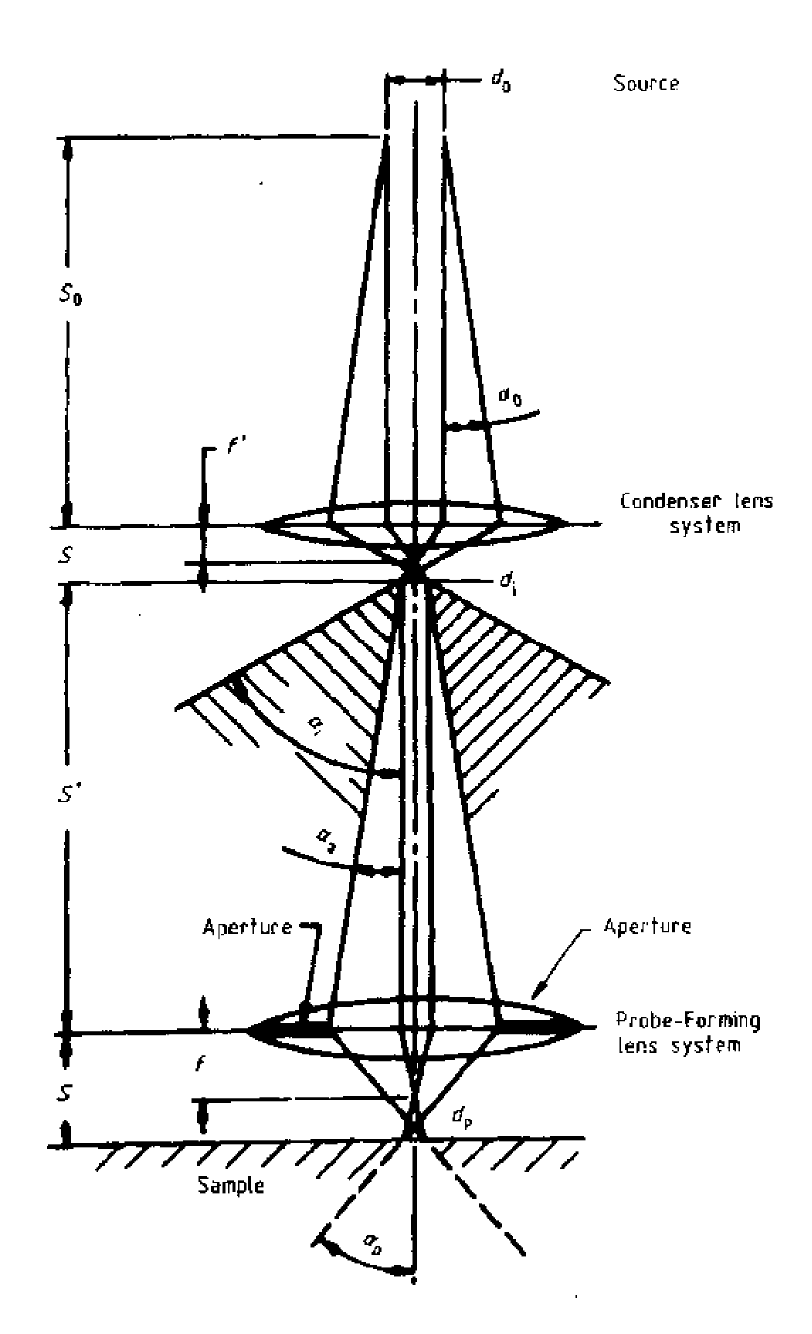


图 2-3a　AEM 中束形成透镜作用示意图通过两个束形成透镜和聚光镜光栏的电子轨迹(Goldstein 等 1981)

些像差使束的直径增大。由球差引起的束直径的增加为

$$d_{sa} = (1/2)C_s\alpha_p^3 \tag{2-2}$$

式中,C_s 是透镜的球差系数,α_p 是在样品上的会聚角,如图 2-3a 所示。Cliff 和 Kenway(1982)曾指出在电子束中电子的分布可用图 2-5 代表。它具有窄的半高宽,但由于球差影响使它产生一个长"尾巴"。为了使尾巴的长度最短,必须用小的聚光镜光阑来限制 α 角。然而,随着光阑尺寸减小束中的电流也减小,如图 2-4b 所示。应该强调的是由于使用大的聚光镜光阑,产生的电子尾巴的长度和由此而增大的球差是很大的。图 2-6 展示了第一聚光镜的激发相同,但因聚光镜光阑不同而产生的束斑像。大的电子尾巴对于成像来说影响不大。因为大多数强度是在聚焦点之内,而且半高宽主要是第一聚光镜强度的函数,如图

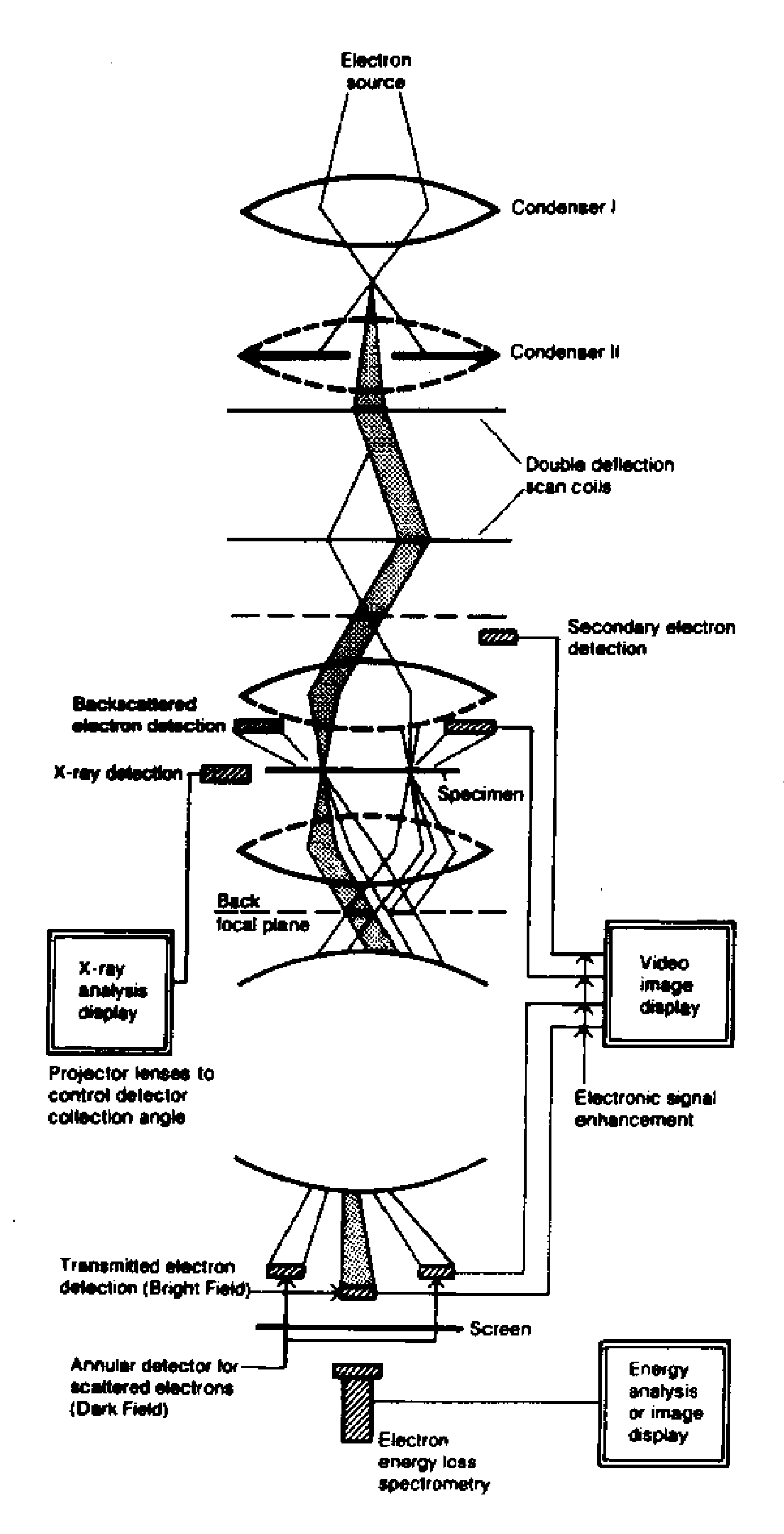
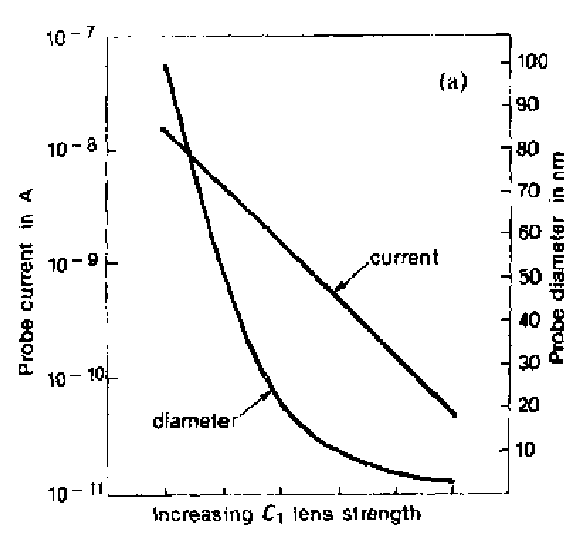


图 2-3b　AEM 镜筒光路图(Geiss，1979；Williams，1984)

2-6 所示。然而对于高空间分辨率的显微分析来说，电子尾巴将会使得分析点以外的区域产生 X 射线，导致错误的结果。





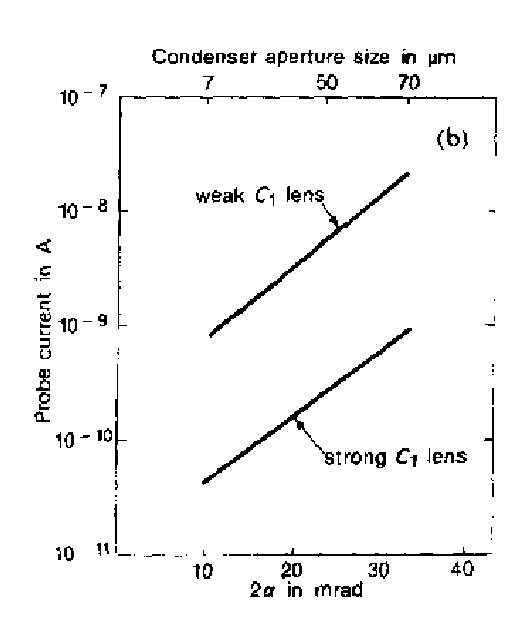


图 2-4 束直径和电流作为第一聚光镜强度的函数的变化

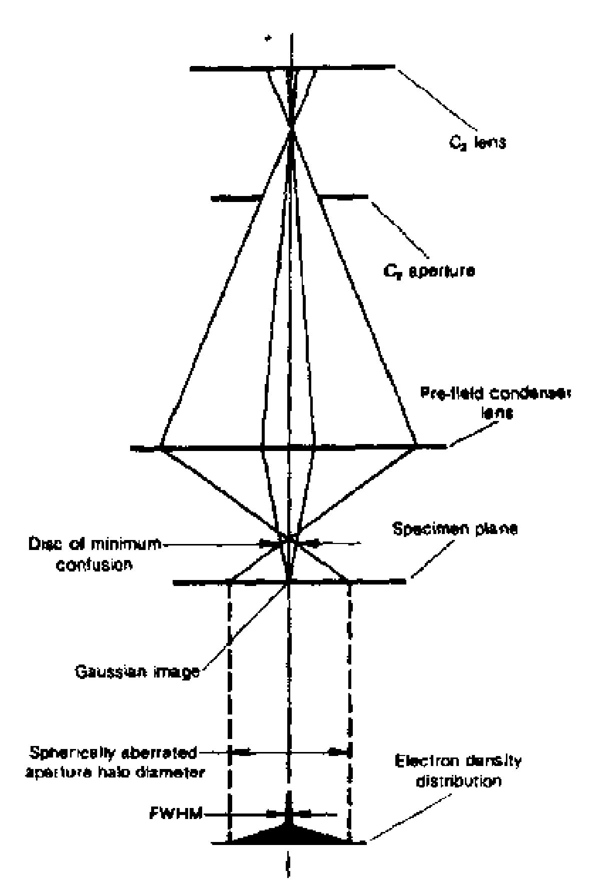


图 2-5 束中电子密度分布示意图
(Cliff 和 Kenway,1982)

· p. 160 ·

第二聚光透镜有时称为聚光物镜,因为它通常是由物镜前场构成,用来把电子束聚焦到样品上。此外如图 2-3b 所示,一套双偏转扫描线圈可移动电子束用于成像、显微分析或微衍射。

· p. 161 ·

改进束形成透镜系统的方法是降低聚光镜固有的球差系数。现代的显微镜其聚光物镜的球差系数 C_s 已小于 0.4mm(Yanaka 等,1989),而以前的仪器 C_s 的典型值是 2—3mm。低 C_s 值减少了由于球差而引起的电子束的扩大,所以使束的尺寸在给定的电流水平上能减小两倍多。

因此,电子束尺寸和束流是枪的亮度、第一聚光透镜的强度、聚光镜光阑大小以及聚光透镜光学完整性的函数。如上所述,在 AEM 使用中,必须特别仔细地使束形成系统各部分都达到最佳状态。因为大多数的 AEM 研究工作需要高空间分辨率和很小的电子束尺寸。这些小电子束中的电流本来是很小的,还有其它因素如样品很薄等都限制了信息的产生。因此,寻求电子束最大电流的方法的工作在不断地进行着。

2.3 AEM成像

尽管AEM和TEM都是用单一样品和单一仪器成像，但AEM的成像过程与TEM的成像过程是有根本区别的。在AEM模式中所有的像都是通过聚焦电子束扫描整个样品面积，并使用相应的探测器收集那些电子与样品相互作用产生的信息成像，因此这种像是按顺序逐行扫描串联形成并显示在显像管(CRT)上。除了束形成透镜之外没有其它透镜包含在成像过程中。放大倍率的改变是通过改变扫描样品的面积大小来实现的。在TEM模式中，样品是被平行电子束整个照射，并且用透镜来成像和放大。信息是并联的方式产生，在荧光屏上观察。

• p. 162 •

AEM和TEM中在产生与记录信息上的基本差别，导致它们各有自己的优点和缺点。TEM的分辨率仅与电子波长和透镜系统的球差有关，因此大多数情况下点分辨率能到0.2—0.3nm。TEM像的观察与记录分别用荧光屏及照相底片。照相底片具有大量的像素，能够产生很高质量的像。因此能够把这个像放大20倍以上。

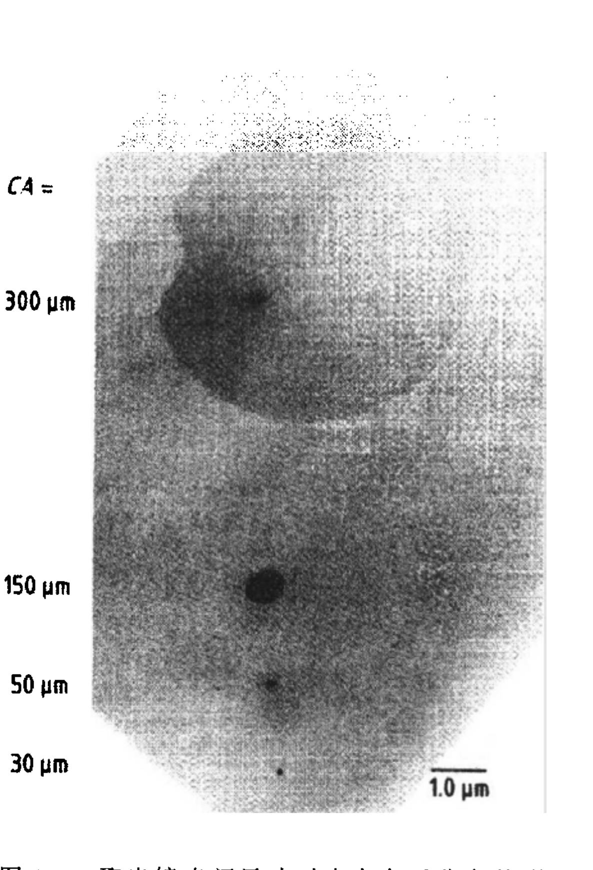


图2-6 聚光镜光阑尺寸对束中电子分布的影响，电子分布是以碳膜上的污染斑的像来描绘。围绕束的不对称的晕圈和不完整晕圈分别由光阑不对中和光阑污垢引起

另一方面，AEM像的分辨率与获得信息的样品面积有关，通常接近电子束的尺寸。如我们所知，AEM中典型的电子束尺寸范围大约是场发射枪为1nm；热电子发射灯丝为10nm。因此就基本分辨率而言AEM不及TEM像。此外，CRT上像素的数量只是照相底片上的3%(Brown，1977)，于是记录方法的质量以及再放大后的像的质量很差。尽管如此，AEM像的优点还是大大地弥补了它的缺点。如在AEM模式中存在像的类型的多种变化在TEM中是得不到的。这些像的类型包括：AEM明场像、环形暗场像、能量过滤、二次电子和背散射电子像；X射线成分分布像；电子能量损失的电子像。因为所有这些像都是用电子学的方法在CRT上接收，因此可以用先进的方法操作，包括降低或增加像的衬度，或把单个信号混合成新的像。

• p. 163 •

在下面章节中我们简短地考虑在AEM中获得的每一种模式的像。

2.3.1 AEM明场像

用聚焦的电子束扫描薄膜样品，收集透射电子或散射很小的非弹性散射电子形成

AEM 明场像。用闪烁光电倍增电子探测器收集这些电子。AEM 明场像与 TEM 通过物镜光阑的明场像类似，所以 TEM 和 AEM 明场成像的方式是类似的。事实上，早期的研究工作(Cowley，1969，1979；Crewe 和 Wall，1970)表明“倒易原理”描述 TEM 和 AEM 中明场像的条件是相同的。图 2-7 显示了两种模式成像的几何和倒易原理的情况。假如如图中定义的各个角度为

$$2\alpha_s = 2\beta_c \tag{2-3}$$

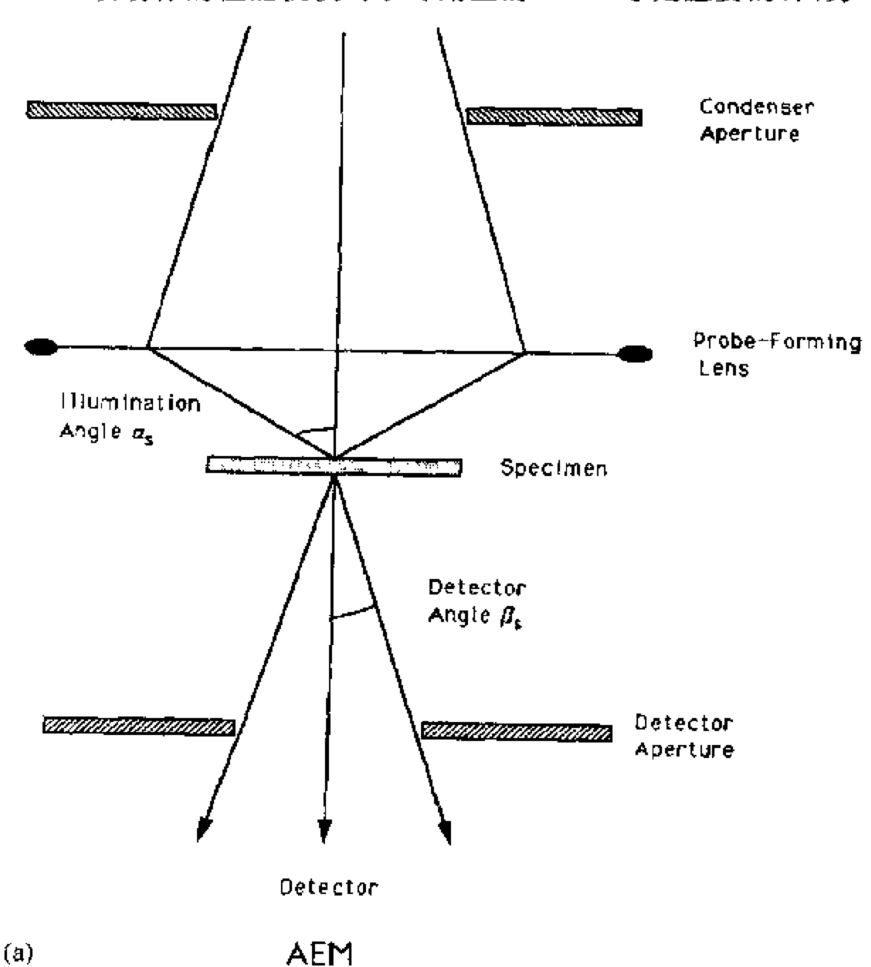
· p. 164 ·

和

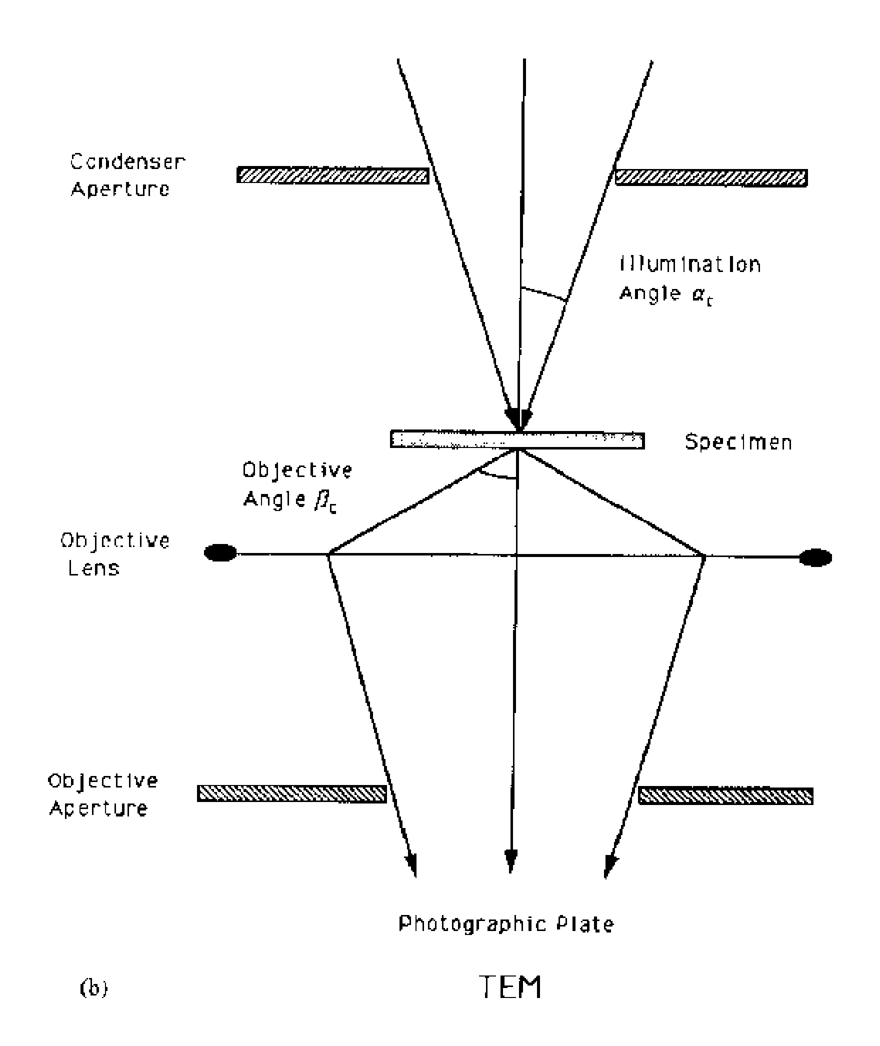
$$2\beta_s = 2\alpha_c \tag{2-4}$$

那么两种类型的明场像是相同的。实际上，在 TEM 中入射照明电子束通常是接近平行的，因此 $2\alpha_c$ 比 $2\beta_s$ 小得多，所以倒易原理通常不成立。$2\beta_s$ 比 $2\alpha_c$ 大的结果是只有几个衍射束被收集到明场探测器中，因此与 TEM 相比 AEM 像衍射衬度降低了(Booker 等，1974；Maher 和 Joy，1976)。这和 TEM 中使用大物镜光阑成像是等价的。

在实践中，AEM 明场像衬度的降低是不重要的，因为细致的像的研究通常是在 TEM 模式中做的，像的衬度和分辨率都是较好的。AEM 明场像一般仅用在确定显微分析的区域或 AEM 其它操作中定位。为此目的这种明场像的衬度和分辨率是足够的。此外，观察晶体缺陷的真实分辨率，常常是和缺陷像的宽度有关。通常这个宽度大于显微镜的分辨率。AEM 明场像的性能仅仅对于专用型的 AEM 才是重要的，因为专用型 AEM



(a) AEM



(b)

图 2-7　倒易原理应用于 TEM 和 AEM 明场像的图解说明
(a)AEM,(b)TEM

不具备 TEM 的功能。然而,这些装备了场发射枪的仪器,具有较小的束尺寸和较高的束流。这就使像的分辨率得到改善,也允许改变成像的条件使像的衍射衬度增加。

2.3.2　环形暗场像(ADF)

• p. 165 •

AEM 环形暗场像是用一个环形探测器收集大多数大角度散射的弹性和非弹性电子产生的。探测器也常是使用闪烁光电倍增器。如图 2-8 所示。这种类型探测器是最容易安装在专用型 AEM 中,因为在普通的显微镜中物理结构的限制很大。而且 ADF 像的应用几乎都是来自于专用型 AEM。ADF 像首创于 Crewe 等人及他们先期的专用型 AEM。Crewe 指出,ADF 探测器收集的主要是弹性散射电子。其散射几率建立在截面与 $Z^{1/2}$成正比的基础上。其中 Z 是原子序数。因此 ADF 像将显示某种原子序数的衬度。Crewe 用另一种非弹性散射信号加强了这个衬度。即用电子能量损失谱仪过滤掉不散射电子,也就是透射电子后,用明场探测器收集得到。这种非弹性散射几率与 $Z^{3/2}$成正比,于是用电子学方法组合这两种信号便产生了一个衬度与 Z 成正比的像。Crewe 使用的场发射枪是具有很小电子束的专用型 AEM,用 Z 衬度成像,能够观察到高原子序数材料,如碳支持膜上

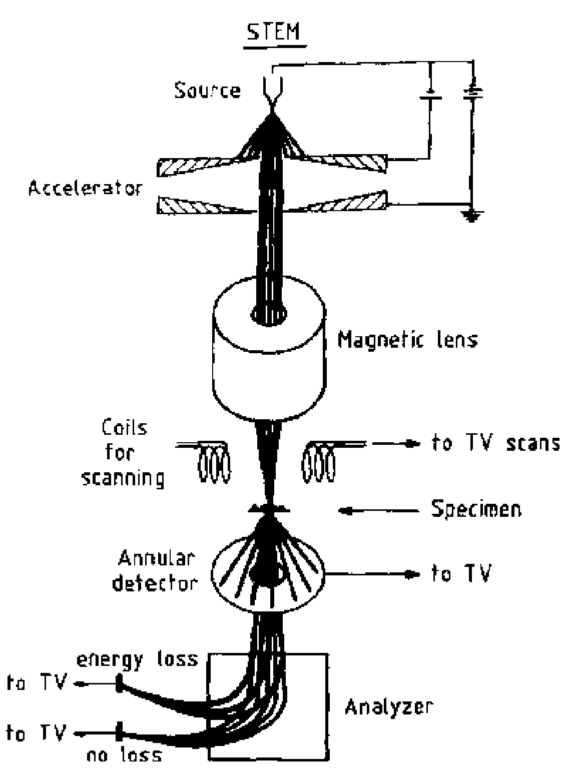


图 2-8 环形暗场信号的收集示意图(Isaacson 等 1979)。还显示了非弹性散射信号("能量损失")收集作单个原子 Z 衬度像

的金的单个原子像(图 2-9)。关于这种观察技术请参看 Isaacson 等(1979)的文章。

Pennycook 和 Boatner(1988)发展了 ADFZ 衬度技术的应用。他们用特殊设计的 ADF 探测器收集高角度背散射电子,这些电子与 Z 相关,接近 Rutherford 散射的 Z^2 关系。把这种探测器与场发射枪专用型 AEM 接合起来,电子束直径可达 0.22nm。(Pennycook,1989)用这种仪器得到高分辨率的 Z 衬度晶体材料像(图 2-10)。这种像具有在原子尺度直接评估化学性质和成分变化的能力。

• p. 166 •

在常规的分辨率下 ADF 像有许多用途。特别是用于低衬度材料,如未染色的聚合物,ADF 探测器十分有效,可收集约 90%的散射电子。比起普通的 TEM 和 AEM 中的一般暗场像更灵敏,因为一般暗场像只用了散射电子中的一小部分电子成像。对于散射较弱的材料或在各组成部分之间散射能力的差别很小的材料,其 ADF 像,特别是经过电子像处理之后能够提供很有用的结果。

2.3.3 二次电子、背散射电子像

• p. 167 •

原则上,AEM 也能在薄膜样品的面向电子束的表面上产生背散射电子和二次电子像。这些像在第 3 章中有较详细的叙述。二次电子像显示薄膜表面的形貌。这种表面的形貌像可对 AEM 中明场像做有用的补充。因为它们可揭示所观察的特征物是否在膜的表面或是在膜的内部。这种形貌也能展示各种相的分布。是否其中某一种相在样品制备过程中腐蚀有差异,这个相本来在整个膜上都可见到的而不是只局限于透射电子像的薄区内才能见到。背散射电子像是对原子序数和晶体取向敏感的。它也是大面积检查样品的有用工具。

实践中,有两个因素限制了这两种像在 AEM 中的应用。第一是安装探测器位置的限制。一般在 AEM 结构中样品的位置深入束形成透镜之中,因而探测器的安装位置就受限制。二次电子尚容易收集,因为可用高电位从样品区域提取二次电子,但仍然存在限制。而收集背散射电子则有更大困难,因为背散射电子探测器是视线的、大面积的探测器,没有几个 AEM 能容纳这样的探测器。第二是信号产出额即信号强度。应用于 AEM 中较高的加速电压会降低信号强度,特别是二次电子的强度。

从积极的方面看,在 AEM 中得到非常细小的电子束和使用薄样品,结果会使收集到的二次电子和背散射电子像具有很高的分辨率。

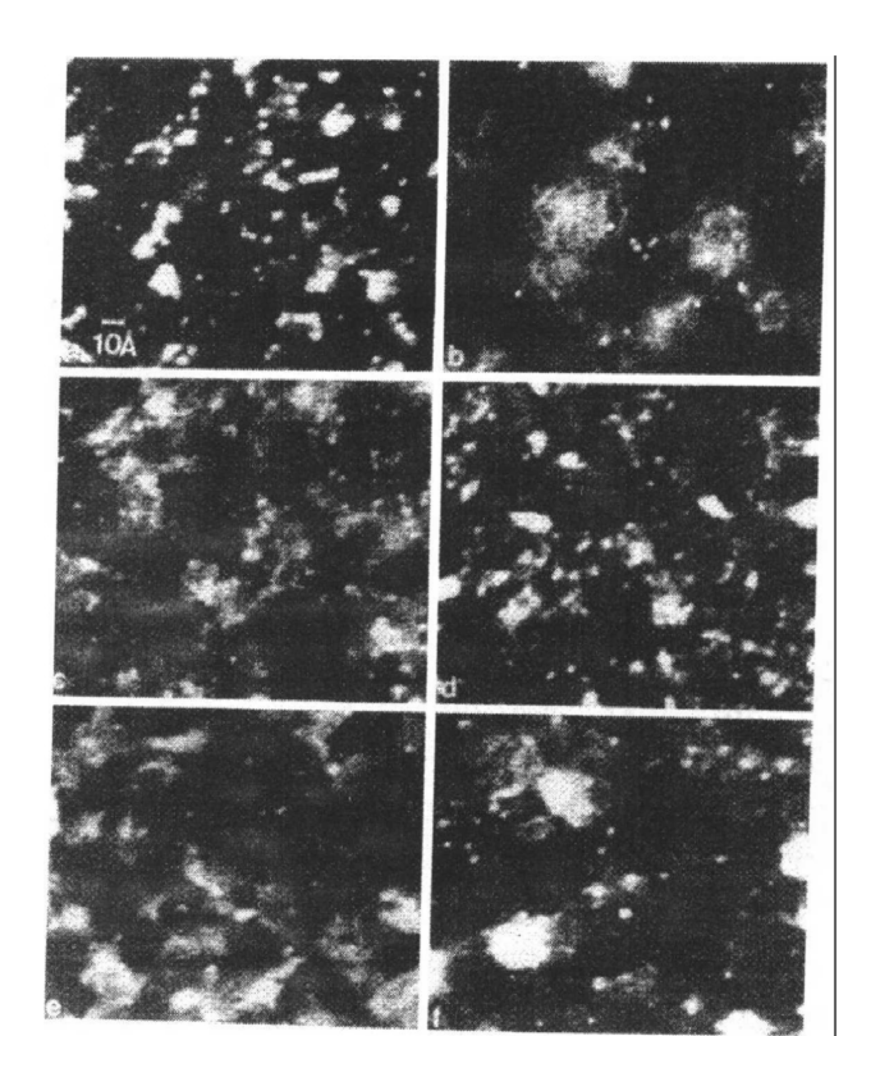


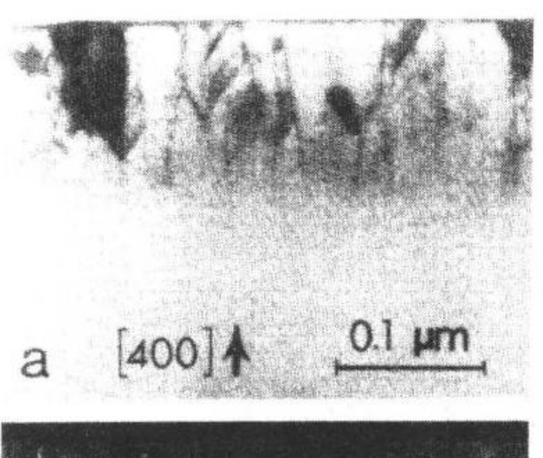
图 2-9　单个原子像的例子。(a)铀;(b)金;(c)镉;(d)铟;(e)银;(f)80%铂-20%钯

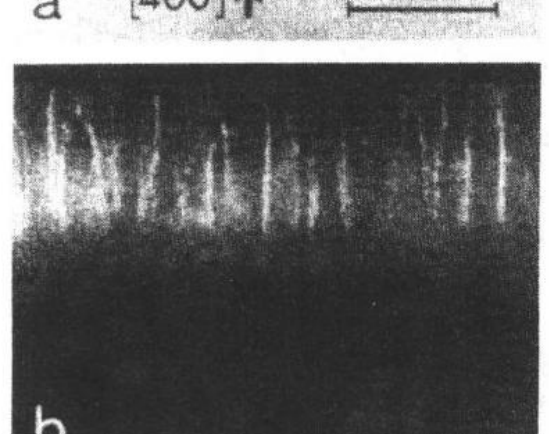
2.3.4　X 射线或能量损失电子形成的成分像

AEM 中能够对感兴趣的区域形成一个成分分布图。在 SEM 和微探针研究块状样品时 X 射线成分图是广泛应用的。在 AEM 中成分图的模式也是类似的。在这种方法中,选择感兴趣的元素,用这些元素 X 射线谱中的峰强度(见 2.4 节),或用它们在电子能量损失谱中的峰强度(见 2.5 节)来调制 CRT 的显示亮度,元素浓度大的地方 CRT 上的亮度也较高,形成一个强度分布图。

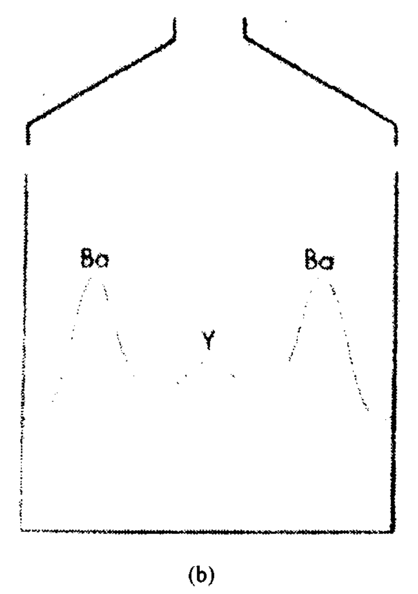
在 X 射线图中,一般用峰的总计数做分布图,而且可用不同的颜色在 CRT 上同时显示许多元素的成分分布图。图 2-11 展示了这样一个例子。成分图的分辨率通常比电子图像的分辨率差得多。因为为了减少分析时间,必须把荧光屏上的像素划分得少些。即使如此,形成一幅成分分布图的时间仍然是很长的,因为在每个像素上必须累积足够的 X 射线计数。产生一系列 X 射线分布图的典型时间约 0.5h。

X 射线分布图在块状样品中有较大用途,而对于薄样品则受到很大限制。主要原因是绝大多数 AEM 的分析工作是在高放大倍率下,对小的特征物进行分析。成分图就很难适





(a)



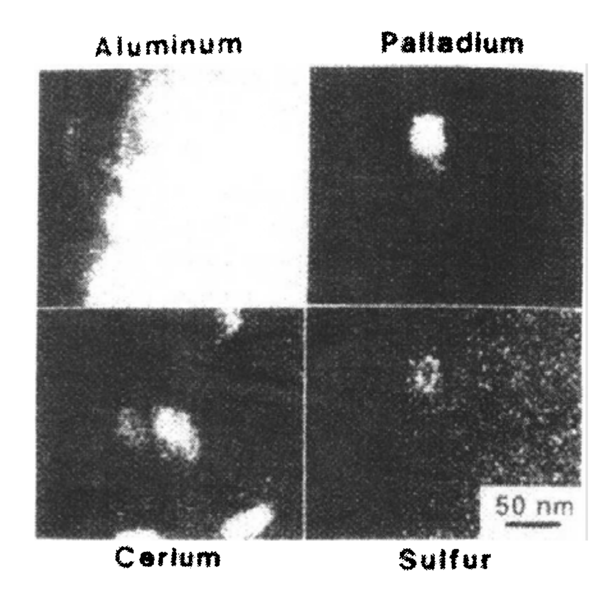
(b)

图 2-10　晶体材料中 Z 衬度像的例子(a)Sb 注入 Si 中的截面显示 Sb 分布的普通像和 Z 衬度像；(b)$YBa_2Cu_3O_{7-x}$超导体的高分辨 Z 衬度像，显示 Ba 和 Y 的原子面。例子来自 Pennycook(1989)

应这种需要。因为薄样品产生的 X 射线很少，分析的区域又很小，在高放大倍率下需要很长的分析时间。这就需要有十分稳定的显微镜和稳定的样品。换句话说，必须有某种联机的漂移校正程序。此外，各相之间和样品制备时各区域之间的厚度差别也影响所得结果。不过，X 射线分布图仍然可以在复杂的多相样品中，方便而直观地显示元素的分布。

· p. 168 ·

电子能量损失谱(EELS)分布图，和 X 射线一样有众多的用途和限制，只是更增加了复杂性，如我们将要讨论的(见 2.5 节)。EELS 谱比 EDS 谱更复杂，如迅速减小的背景强度；几个峰的重叠；峰强度随着厚度变化、原子序数不同和跃迁类型不同而有很大变化。所以未经加工的峰强度不能用来做元素分布图。必须扣除了背景强度并且对截面的差作了修正，才可得到正确的成分图。结果导致分析时间比 X 射线的分析时间更长。不过用现代并联 EELS 谱仪使数据收集时间大大加快，甚至比 X 射线谱收集的时间还短，从而使定量 EELS 分布图近年来已变成现实。图 2-12 是一个例子。这种技术的主要限制仍



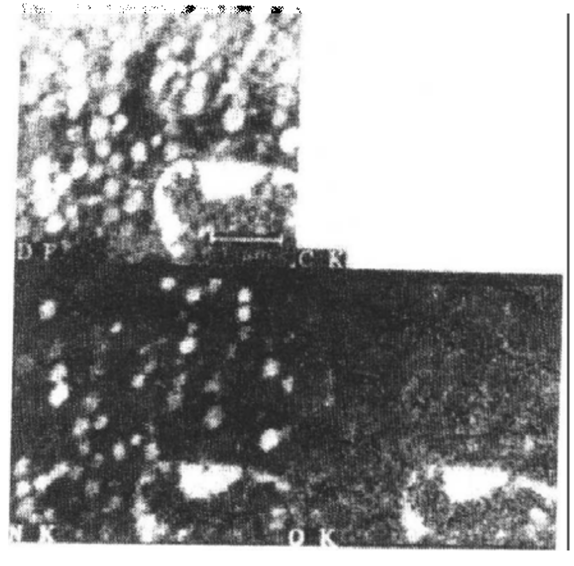


图 2-12　EELS 成分分布图的例子。暗场像是未染色的低温包埋冷冻制备的染色质细胞的 C、N 和 O 分布图。C 的分布几乎是均匀的(Leapman 和 Ornberg，1988)

Oxygen　Copper

50 nm

Silicon　background

图 2-11　AEM 中高分辨 X 射线成分分布图的例子。显示在 Al_2O_3 薄片上催化剂样品上各种元素的分布。摘自 Lyman 等(1987)

然是分析时间和样品厚度变化，尤其是厚度变化对 EELS 分布图比对 X 射线图的影响更大。不管怎样，EELS 分布图更适用于薄的样品(<100nm 厚)，因为薄样品对于 X 射线分布图计数率的限制更加严重。

2.3.5　能量过滤像

• p. 169 •

能量过滤像是 AEM 仪器中可获得的最终成像模式。这种模式与环形暗场像及 EELS 图有关系。用 EELS 谱仪，能把那些穿过样品受到特殊能量损失的电子之外的所有其它电子过滤出去。这些特殊能量损失的电子便可用来成像。如果应用 Ω 过滤器型的 EELS(参看 2.5 节)，那么像在荧光屏上并联产生。如果应用磁棱镜型的 EELS，像在 CRT 上串联产生。如果用于成像的能量窗口对应于 EELS 谱中的强峰，则像具有元素成分图的特征：亮区对应于 EELS 谱中元素富集的峰值。这种图的优点是保持了 TEM 或 AEM 像中的分辨率。如果用于成像的能量窗口对应的位置不是主要峰值，也不包括零损失峰(透射束)，则像就类似于环形暗场像。这是因为用于成像的电子是非弹性散射电子信号。这些非弹性散射电子也是 ADF 中用来成像的电子。不过 ADF 探测器也收集弹性散射电子，所以它们是有差别的。特别是晶体材料处于强衍射的条件下差别就更大。第二种类型的能量过滤像表现出衬度增强和比普通明场

像减少了色差(Reimer 等,1988,1989)。如在 ADF 像一节讨论的、弱散射衬度的样品,如未染色的生物或聚合物材料,用这种模式成像可增强衬度,降低色差,一般会使厚样品产生较高质量的像。

2.4 定量 X 射线谱

2.4.1 AEM 中收集 X 射线的基础

• p. 170 •

在 AEM 样品一个小的被电子照射的体积中发射 X 射线,收集这些 X 射线的本领可能是 AEM 中应用最广的技术。同时也是导致分析电子显微术领域迅速发展的原因。在现代仪器中,X 射线收集工作几乎全用能散 X 射线谱仪来完成。这种收集系统的结构和主要部件如图 2-13 所示。在 AEM 中,薄的能透过电子的样品放置在物镜中。物镜是一个强

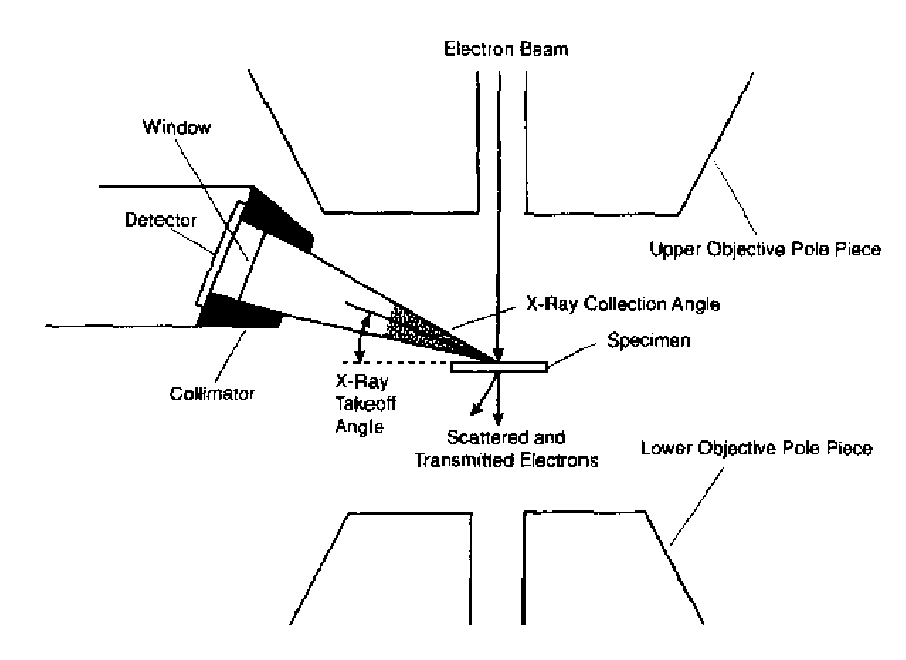


图 2-13 典型的装于 AEM 镜筒中的能散 X 射线探测器的示意图

激励的透镜。如果需要高分辨性能,则物镜间隙很窄。能量色散谱仪是由掺杂的 Si 晶体构成。Si 晶体用液氮冷却。谱仪另一个重要组成部分是窗口。X 射线穿过薄窗口到达 Si 晶体。窗口保护 Si 晶体不受光损害,并且把 Si 晶体与镜筒隔开。在探测器晶体表面还有薄的金层和不活泼的 Si 层("Si 死层")。在显微镜中为了获得最大的收集 X 射线的立体角,在透镜设计允许情况下探测器应尽可能靠近样品。立体角是

$$\Omega = A_d/l^2 \tag{2-5}$$

式中,A_d 是探测器面积,l 是探测器到样品的距离。探测器与水平样品面之间的夹角称为 X 射线出射角。根据不同的电子显微镜出射角可从 0°(水平)到 70°变化。出射角越低,X 射线在样品中出射之前走的途径越长。如我们在下节中可见的,随着途径增加,X 射线吸收效应也增加,因此从吸收观点来看,较高的出射角是有利的。但是,较高的出射角通常又会使立体角变差,因为探测器必须位于物镜上方。反之,较低的出射角可允许探测器进入极片间隙。此外,较高的出射角受高能背散射电子的影响更严重,因为在高角度时高能背散

射电子产出量较多。

• p. 171 •

近年来，研究工作较活跃的一个方面是发展新的窗口材料。传统的探测器生产厂用薄的铍层做窗口，它可保护 Si 晶体不受外部大气影响。但是铍吸收了原子序数 9 以下的元素发出的 X 射线，因而不能探测 C、N 和 O 等元素。现在已生产出无窗口或仅用一层铝薄膜做光屏蔽的探测器。这些探测器能探测 Be 及原子序数高于 Be 的元素。但必须有一个安全阀门系统，避免在显微镜真空较差时探头暴露在水汽和碳氢化合物的气氛中。其它的窗口材料还有硼膜、类金刚石碳膜和支撑在栅网上的镀铝聚合物膜等。这些材料的窗口可探测硼及较高原子序数的元素。图 2-14 显示 X 射线通过各种窗口材料的相对透射曲线图。

一些制造厂也试验用 Si 以外的其它材料做探测器晶体。现在已有高纯内禀 Ge 探测器出售。Ge 比 Si 有较好的 X 射线截获能力。对高于 20keV 的 X 射线的探测能力较好，这一点对可能混有高原子序数元素的样品探测变得尤为重要。Ge 探测器能利用分离较好、高能($E>40$keV)K 线系进行元素分析，比用哪些可能重叠的 L 或 M 线系好。此外，Ge 探头的空间分辨率较高。Ge 探测器的主要缺点是：在制造和使用方面都缺乏经验，特别是在定量分析方面；内在的问题是有峰尾和众多的逃逸峰(因激发 Ge 的 X 射线而附加的 X 射线能量损失造成)；还有 Ge L 线系强吸收效应在 1.2keV 附近影响对低能 X 射线的收集。

• p. 172 •

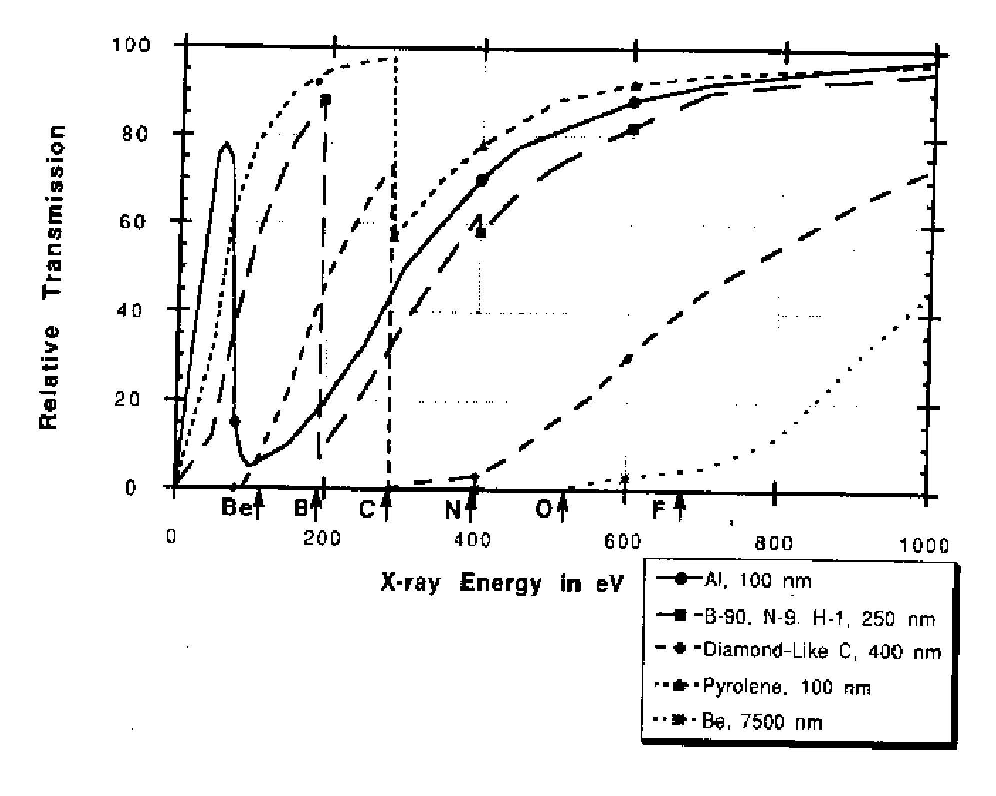


图 2-14　X 射线穿过各种窗口材料的相对穿透曲线图。窗口材料是 Be(~8μm)，$B_{90}N_9H_7$(Kevex 专利)，类金刚石 C，Al，和 Pyrolene。注意 X 射线低于 0.6keV(低于 F)穿不过 Be 窗。其余材料可透过较低能量 X 射线

2.4.2 谱线处理和定量

图 2-15 是用 AEM 得到的 YBaCuO 超导体的典型能散 X 射线谱。用 Si 做分析晶体的无窗口型探测器。谱线显示出峰背比很好的许多强峰，并且各元素峰值没有多大重叠。因为薄样品产生的背景很小，所以与 SEM 中块状样品所得的谱线相比，这个谱的 X 射线连续背景是低而平坦的。在观察这类谱线时，可明显地获得电子照射体积内存在某些元素的信息。但绝大多数情况下很难通过对谱线直观的考查而得到半定量的结果。只有在相同的线系(例如 K 线系)，而且元素峰值处于探测器特性曲线接近平坦部分(例如 3—8keV)的情况下，元素峰的相对高度才和元素相对浓度成正比。例如在不锈钢中可以对 Cr、Fe 和 Ni 的 K 线系比较，定性地估计它们的相对含量。但是，对于像图 2-15 中的谱线就不能直观地得到这样的信息。因为图中各峰值来自不同的线系，而不同线系之间的能量差别是很大的。

• p. 173 •

对 X 射线谱作定量分析的第一步是把对应于各元素的峰值强度提取出来。这包含要扣除背景强度和剥离掉重叠峰。虽然不同的厂家处理的方法不同，但现代的 X 射线分析系统都能够完成上述任务。常用一个与入射电子束能量和样品平均原子序数有关的数学

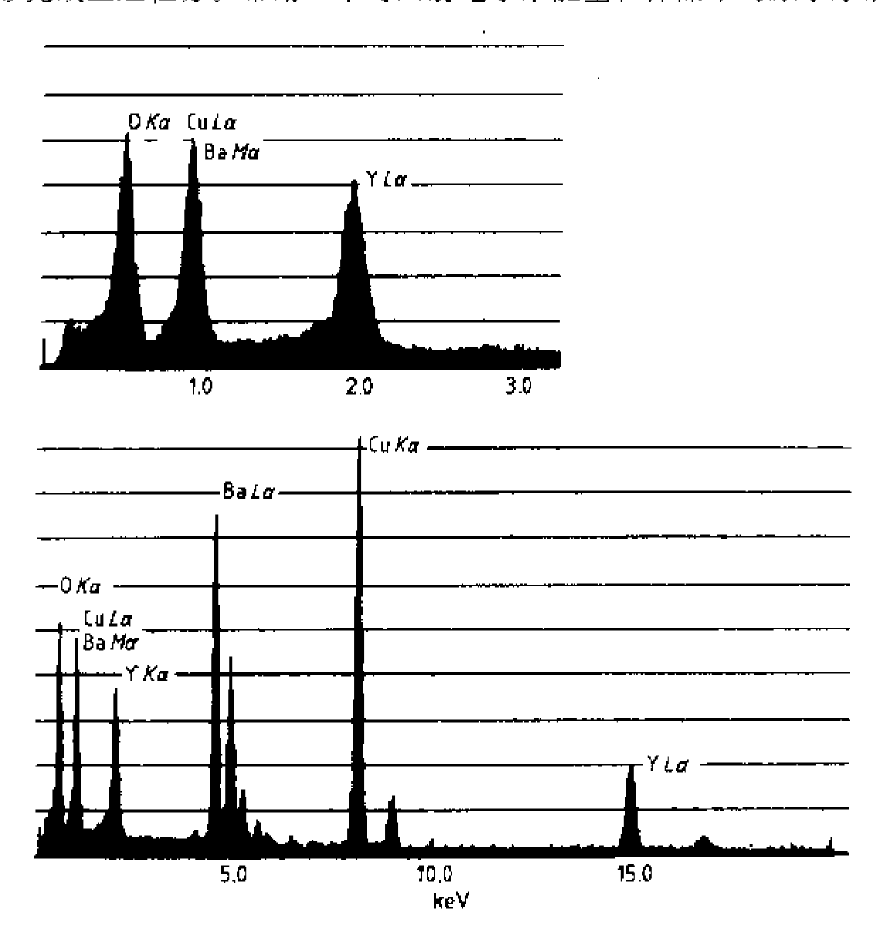


图 2-15 AEM 中用无窗口探测器得到的 Y $Ba_2Cu_3O_7$ 超导体的典型 X 射线谱。插图显示低能量区的细节

模型来扣除背景(Kramers,1923)。对于模型与观察的背景不符合的区域,例如低 X 射线能量区域,则可用手动调节扣除背景。另一种方法,是用滤波法除去背景。每个谱线通道使用一个过滤函数,最后结果是使缓慢变化的背景转变成强度为零的水平线,而快速变化的元素峰则不受影响。这两种处理方法应用都很成功而且各有优缺点。在扣除背景之后,如有必要还需进行峰的剥离。剥离的方法是对谱线中的各个峰做高斯峰模拟,或者是把谱线中每个峰与一个无重叠的标准峰作对比。经过扣除背景和剥离之后便得到每个峰的强度值。一般情况下,应尽可能多的使用峰的所有结构来进行测量。因为薄膜样品发出的 X 射线强度低,而且峰的面积还有误差,这将导致降低统计的准确性。

用 Cliff 和 Lorimer(1975)叙述的方法能把测量的 X 射线强度转换成元素成分。他们提出 X 射线强度与元素的量之间的关系式为:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB}\frac{I_A}{I_B} \tag{2-6}$$

和

$$C_A + C_B = 1 \tag{2-7}$$

式中,C_A 和 C_B 是元素 A 和 B 在样品中的重量份额,I_A 和 I_B 是从这两种元素中所得的 X 射线强度,k_{AB}是比例常数。公式(2-6)中 k_{AB}不是样品中元素 A 和 B 相对量的函数,也不是膜厚度的函数,而是加速电压的函数。(2-6)式只在忽略了吸收和荧光的情况下才是有效的,而在块状样品中吸收和荧光是 X 射线定量分析主要考虑的因素。对于薄膜样品,许多人也研究了吸收和荧光校正的重要性,并指出在某些情况下,公式(2-6)需要加进一个吸收校正项。

Goldstein 等提出校正公式(1977)为

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB}^{TF}\frac{I_A}{I_B}\left[\frac{(\mu/\rho)_{SPEC}^{A}}{(\mu/\rho)_{SPEC}^{B}}\right]\cdot\left\{\frac{1-\exp[-(\mu/\rho)_{SPEC}^{B}\rho t \operatorname{cosec}\alpha_x]}{1-\exp[-(\mu/\rho)_{SPEC}^{A}\rho t \operatorname{cosec}\alpha_x]}\right\} \tag{2-8}$$

式中,k_{AB}^{TF}是无限薄膜的 k_{AB}因子,$(\mu/\rho)_{SPEC}^{X}$是元素 X 在样品中对 X 射线的质量吸收系数,ρ 是样品密度,α_X 是 X 射线出射角,t 是样品厚度。(2-8)式显示出吸收校正的大小与 ρ 或 t 成正比,与 α_X 成反比。这是因为随着 t 增加或 α_X 减小,X 射线在样品中出射之前的路程增加了。随着 ρ 的增加则有效质量厚度增加了。(2-8)式还表明元素 A 和元素 B 的 X 射线吸收系数的差别是很重要的,因为吸收校正的大小随着这个差别的增加而增加。

• p. 174 •

从(2-8)式可估计在什么情况下需要做吸收校正。判别的参数显然是 ρ、α_X、t、$[(\mu/\rho)^A-(\mu/\rho)^B]$,以及容许误差的大小。在表 2-2 中列出了在不同样品中,各种元素作为出射角和容许的误差的函数能够忽略吸收的最大薄膜厚度 t。从表中看出,对于中、高能量 X 射线,如 Fe、Cr 和 Mo K_α,在中等原子序数材料中,对一般 AEM 样品膜厚度(100—300nm)的吸收校正量是很小的,这是因为这些 X 射线吸收系数的差别较小。然而对低能量的 X 射线,如 Al K_α 和 Mo L_α 在中等原子序数的材料如 Ni 或 Fe 中,吸收系数的差别很大,因此吸收校正量也大,例如 NiAl 中除了最薄的样品以外在所有的膜厚下吸收校正都是必要的。表 2-2 也表明对于吸收问题较大的地方使用高出射角是较为有利的。最后,是对轻元素如 C、N 或 O 进行分析时,吸收问题是最坏的。表 2-2 指出这些轻元素的 X 射线可存在很大的吸收效应。

表 2-2　允许不作吸收校正的最大厚度

材料	厚度		
	10% 误差 $\alpha_x=20°$	10% 误差 $\alpha_x=68°$	3% 误差 $\alpha_x=68°$
Fe-Cr(不锈钢)	4000	11 000	3300
Fe-Mo(L)(不锈钢)	88	238	72
Fe-Mo(K)(不锈钢)	831	2250	674
NiAl	34	91	27
$Cr_{23}C_6$	10	26	8
SiC	8	23	7

(2-6)式及(2-8)式能用在 X 射线数据的定量工作中。我们将简短的讨论公式中各个因子的测定。

2.4.2.1　k_{AB}因子测定

无论是否需要进行吸收校正,k_{AB}的准确测定都是定量分析必不可少的。测定 k_{AB}值有三种方法。

用标样测量:确定 k_{AB}最准确的方法是从已知成分的标准样品上实验测量值。要求标准样品材料均匀、稳定、元素 A 和 B 的含量足以给出统计的有效数据,而且不含其它不易从 A 和 B 的 X 射线谱上剥离的元素。标样材料还需要能制备成薄膜样品,而且在制样过程中没有成分改变。样品制好后就可测得 I_A 和 I_B。因为 C_A 和 C_B 已知,便可用(2-6)式计算出 k_{AB}。然而,这是假定对 A 和 B 的吸收是小的。如果吸收足够大,必须用(2-8)式来计算 k_{AB}^{TF}。通过用(2-8)式计算吸收因子的值或实验测定 k_{AB}因子随膜厚度变化的值,可做一个标样中吸收重要性的试验。对无吸收系统和吸收系统两者研究的例子如图 2-16 所示。图中(a)展示的是 Cr-Ni 标样的数据。在每个分析点测量了 I_{Cr},I_{Ni}和膜厚 t。然后用(2-6)式计算 k_{AB}(测量值),以实心圆表示;用(2-8)式计算 k_{AB}^{TF},以×表示。可看出在整个研究的厚度范围内 k_{AB}和 k_{AB}^{TF}是等价的,k_{AB}不随膜厚度变化。两者表明吸收校正很小。因此,每个数据点都是 $k_{AB}=k_{AB}^{TF}$的一个准确测量值。图 2-16b 给出 Al-Ni 标样类似的分析。按(2-6)式

• p. 175 •

测量的 k_{AB}的数据表现出随膜厚而变化,符合 Al K_α吸收随膜厚增加而增大。可用两种方法从 k_{AB}数据确定 k_{AB}^{TF},k_{AB}数据能够外推到零厚度;或每个点可用(2-8)式校正。图 2-16b 显示每一种方法都获得相同的结果。其中重要的是必须保证实验测得的 k_{AB}值不受吸收影响。

由基本原理计算:可以用下述表达式(Goldstein 等,1977;Zaluzec,1979)来计算 k_{AB}

$$k_{AB}=[Q\omega a\varepsilon/A]_B/[Q\omega a\varepsilon/A]_A \tag{2-9}$$

式中,Q 是电离截面,ω 是荧光产额,a 是 $K_\alpha/(K_\alpha+K_\beta)$,$A$ 是原子量,ε 是探测器吸收参数。这个计算中最重要的问题是 Q 值不确定。表 2-3 给出在各种Q模型基础上算出的

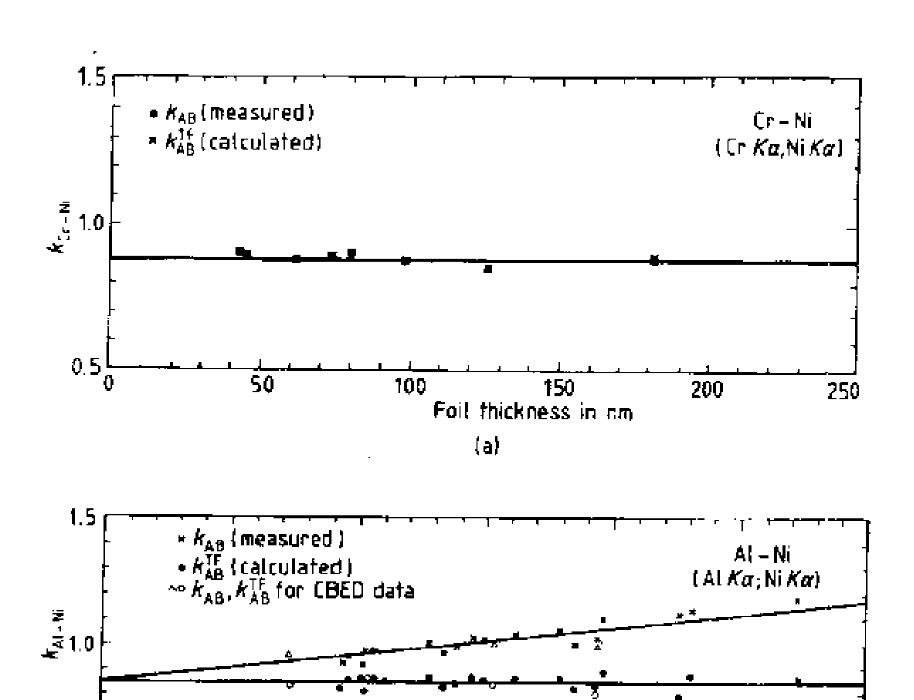


图 2-16 从二元标准测定 k 的实验值。(a)Cr-Ni；(b)Al-Ni。给出两者的实验测量和吸收校正的数据(Kouh 和 Hall，1982)

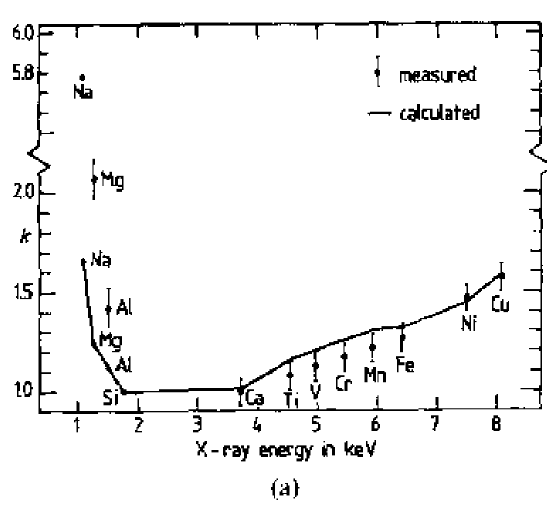
表 2-3 对 X 射线 K 和 L 线系在 120kV 作为电离截面模型的函数的理论 $k_{A\text{-}Fe}$ 因子(Williams，1984)

元素	K 线系					
	k_{MM}[a]	k_{GC}[a]	k_{P}[a]	k_{BP}[a]	k_{SW}[a]	k_{Z}[a]
Na	1.420	1.340	1.260	1.450	1.170	1.180
Mg	1.043	0.954	0.898	1.030	0.836	0.850
Al	0.893	0.822	0.777	0.877	0.723	0.742
Si	0.781	0.723	0.687	0.769	0.638	0.713
P	0.813	0.759	0.723	0.803	0.671	0.699
S	0.827	0.776	0.743	0.817	0.688	0.722
K	0.814	0.779	0.755	0.807	0.701	0.745
Ca	0.804	0.774	0.753	0.798	0.702	0.747
Ti	0.892	0.869	0.853	0.888	0.807	0.850
Cr	0.938	0.925	0.917	0.936	0.887	0.917
Mn	0.980	0.974	0.970	0.979	0.953	0.969
Fe	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Co	1.063	1.069	1.074	1.066	1.096	1.075
Ni	1.071	1.085	1.096	1.074	1.143	1.220
Cu	1.185	1.209	1.227	1.190	1.310	1.225
Zn	1.245	1.278	1.305	1.255	1.440	1.299
Mo	3.130	3.520	3.880	3.270	3.840	3.721
Ag	4.580	5.410	6.230	4.910	5.930	5.725

续表 2-3

元素	L线系				
	k_{MM}[a]	k_P[a]	k_{BP}[a]	k_{SW}[a]	k_Z[a]
Sr[b]	1.730	1.330	1.320	1.640	1.474
Zr[b]	1.620	1.260	1.240	1.510	1.335
Nb[b]	1.540	1.210	1.180	1.430	1.344
Ag[b]	1.430	1.160	1.090	1.260	1.305
Sn	2.550	2.090	1.930	2.210	2.360
Ba	2.970	2.520	2.250	2.490	2.870
W	3.590	3.370	2.680	2.800	3.807
Au	3.940	3.840	2.940	3.050	4.308
Pb	4.340	4.310	3.250	3.340	4.809

[a] Code for models, MM: Mott and Massey, GC: Green and Cosslett, P: Powell, BP: Browen and Powell, SW: Schreiber and Wims, Z: Zaluzec (for full references, see Williams, 1984); [b] factors are the ratio of (L_α and L_β)/FeK_α.



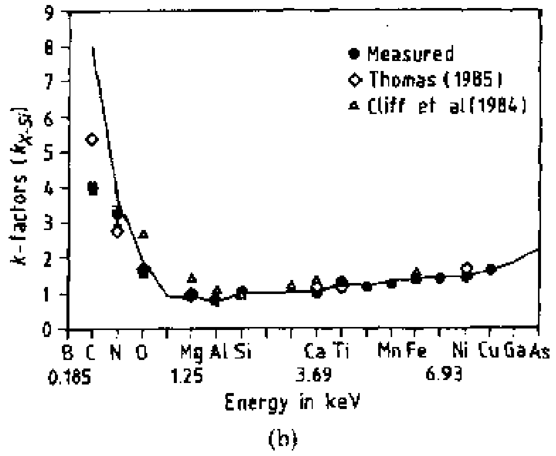


图 2-17 实验的 k_{AB}因子(B=Si)与计算值对比。(a)铍窗探测器(Mehta 等,1979);(b)UTW(镀铝聚合物)窗口探测器(200kV)(Krishnan 和 Echer,1987;包括 Cliff 等,1984;和 Thomas,1985)。探测器参数是:聚合物窗口:0.1μm;Al 覆盖层 0.15μm;Au 接点 20.00nm;Si 死层 0.125μm

k_{AB}值,可看出 k_{AB}结果有相当大的变化。当不同族的线系用于定量分析时这个问题变得更严重,例如,Fe K_α和 Mo L_α。此外,为了准确计算 ε 必须知道 X 射线通过的探测器各部件的厚度和成分。就如窗口材料、金层和晶体探头上的 Si 死层等必须准确知道。这些值常常是不知道的,只是在某些情况下可凭经验测定。这些不确定性使结果产生很大误差,估计可达±20%左右。现代 X 射线分析软件能够快速计算 k_{AB}因子和进行无标样分析。这些因子仅是可供选择的,不过显微镜工作者必须认识到这种计算法存在较大的误差。

• p. 176 •

计算/测量的文献值:对多种元素和不同 X 射线线系 k_{AB}因子的测量和计算进行了大量的研究工作。早期的工作示于图 2-17(a)中。用铍窗探测器、K_α线系对比计算和测量的 k_{X-Si}值。Schreiber 和 Wims(1981)发表了更完全的研究。给出大多数 K,L,和 M 线系的 k_{AB}因子。它们的准确度与上述的计算值相近。然而,在对轻元素分析时发出了重要警告。如图 2-17a 所显示的这个研究中,计算的 k_{X-Si}值在低于 2keV 时开始迅速增高。这主要是由于低于 2keV 时探测器对 X 射线的吸收增强。与此吸收有关的最重要部件是窗口。几乎所有已发表的有关计算或测量 k_{AB}因子的研究工作都是在铍窗口探测器上做的。对于其它窗口材料,当 X 射线能量低于 2keV

时，这些值也将是不准确的。图 2-17(b)给出了新编辑的用 UTW(镀铝聚合物)窗口的 k_{AB} 因子，可以与图 2-17(a)比较。高于 2keV 时这种窗口材料对 k_{AB}影响很小；低于 2keV 时，能看出较大的差别。从其它研究者计算或测量的 k_{AB}也可看到低于 2keV 时，不同的窗口类型，甚至相同类型窗口但窗口厚度不同也会降低准确度。为了在低于 2keV 能量下准确的做 X 射线定量工作，用标样来测量 k_{AB}是必要的。

• p. 177 •

2.4.2.2 膜厚度

为了用(2-8)式进行吸收校正，必须对每个分析点测量膜厚度。有许多测量膜厚度的方法，包括：消光(厚度)条纹；晶体学特征物投影宽度；会聚束电子衍射(参看 2-6 节)；X 射线强度；透射电子强度；EELS 谱强度和污染斑倾斜后的分裂。前三种能用于精确的厚度测量，但只适用于晶体样品。后四种适于各种样品。污染斑点法是最直接、最常用的技术。这种方法是聚焦电子束照射到分析点或其附近，碳氢化合物在样品表面扩散沉积，并形成可见的碳质污染斑，附着在样品上下表面。当样品倾斜一个已知角度时，上下污染斑的分裂就可给出膜厚。由于难于精确测定相应的距离，以及污染斑的基底位置不易确定，使这种技术很不准确。此外，现代 AEM 和制样设备具有很高的真空技术，使得想产生一个所需要的污染斑是十分困难的，所以需要寻找一种适合一般应用、快速和准确的测定膜厚度的方法。看来基于 X 射线或 EELS 强度的测量方法似乎更有希望。

• p. 178 •

2.4.2.3 其它因子

为了用(2-8)式作定量分析，其它一些因子也必须计算。这些因子是密度 ρ、质量吸收系数和 X 射线出射角。出射角与显微镜几何和样品沿垂直于探测器轴的倾斜有关。密度可由已知成分和单胞参数的晶体材料来计算。质量吸收系数可由公式计算

$$(\mu/\rho)^{A}_{SPEC} = C_A(\mu/\rho)^{A}_{A} + C_B(\mu/\rho)^{A}_{B} + C_C(\mu/\rho)^{A}_{C} + \cdots \qquad (2\text{-}10)$$

式中，$(\mu/\rho)^{A}_{i}$ 是元素 A 在纯元素 i 基体中 X 射线的质量吸收系数。这些值能从表中查出(Henke 和 Ebisu，1974)。计算密度和质量吸收系数时需要知道样品成分，因此必须按(2-8)式迭代计算。

2.4.3 X 射线谱的其它方面

当评价 X 射线谱在分析电子显微镜中测量的准确度和空间分辨率时，有许多因素需要考虑。本节我们将分别考虑这些因素。

2.4.3.1 谱线收集中的假象

由于使用高能电子及薄样品，强衍射可能导致许多假 X 射线进入 EDS 的 X 射线谱中。可以把这些假象分成两个类型：与显微镜有关的和与样品有关的。

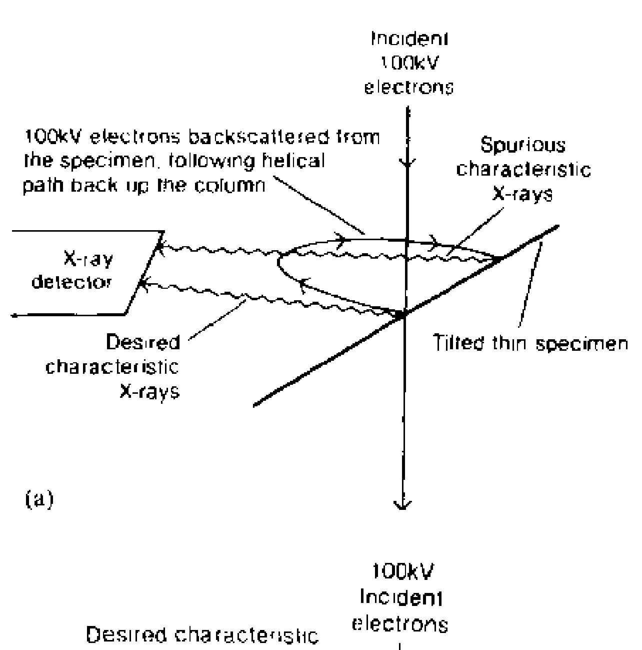
与显微镜有关的假 X 射线通常是由不准直的高能电子或 X 射线，碰撞镜筒部件或样品分析点以外的部分产生的。在早期的 AEM 中都存在这类假 X 射线。现在生产厂和使用者做了大量工作以便消除这种假 X 射线。让这种假 X 射线降到最低的方法是，用发射

X 射线较低的材料制作镜筒易受辐照的部件或把它们包起来。同时，让入射电子束及激发的 X 射线更准直。有一些简单的方法可以试验出这种假 X 射线是否存在。首先，是"孔穴计数"法。把电子束置于薄样品的孔穴中，这时应该没有特征 X 射线谱。如果看到了特征 X 射线谱，那么电子束可能没有聚焦成细束或镜筒部件发出的 X 射线碰撞到样品。这个试验也可粗略估计电子束斑的大小。还能检查电子束的球差尾巴。

第二个试验是用高原子序数材料如金、钼等做标准，产生高能特征 X 射线。如果在谱线中出现附加的峰，如 Cu 或 Fe 峰，那么这峰就是由镜筒的部件产生的荧光形成的。

• p. 179 •

第二种类型假 X 射线与样品有关。样品取向不适当时会增强这种假象。这个问题最普遍的是样品上分析点以外的部分受到背散射电子、连续 X 射线、或特征 X 射线激发。图 2-18 是这种效应的示意图。在背散射电子情况下[图 2-18(a)]，由于透镜场的作用使这些电子有绕光轴旋进的趋向。如果样品是倾斜的，这些背散射电子便会撞击到样品上。解决这个问题的办法是把样品尽可能倾到水平位置。类似的情况也发生在寄生的 X 射线上，如图 2-18(b)所示。在电子束前进方向大约成 45°的方向上连续 X 射线有较强的峰值，倾斜的样品会截住这种强的连续信号形成荧光。同样的，水平位置的样品将使这种影响最小。



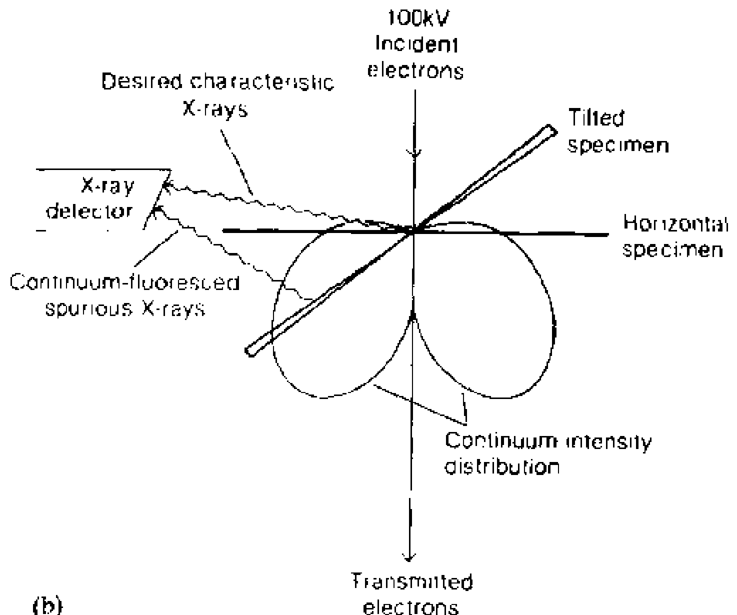


图 2-18 AEM 中假 X 射线的起因示意图(a)样品的高能背散射电子激发；(b)样品的连续和特征 X 射线荧光(Williams, 1984)。

实际上，要消除荧光的影响是不可能的。甚至当电子束相当好地准直而且完全照射在要分析的物相之内，也不可避免物相以外的样品部分受连续的和特征的 X 射线激发产生荧光。这导致产生假 X 射线使定量结果不准确。当电子束从样品上欲分析区产生 X 射线的能量恰好高于样品基体中主要元素之一的吸收边时，这个问题是最大的。此时产生最大的荧光。

· p. 180 ·

表 2-4 给出假 X 射线的两个例子。第一个是 Ni 基合金中 TaC 颗粒(Koch 等,1983)。这个例子中 TaC 颗粒(~2μm)比电子束尺寸(~10nm)大。比较一下颗粒镶嵌在基体中测

表 2-4 表明二次荧光影响的第二相 X 射线显微分析的结果(Koch 等,1983;Hall,1990)

例一:在 Ni 基合金基体中的 TaC 颗粒,at. %				
颗粒类型:	Ta	Ni	Cr	
基体中的 TaC 颗粒	66	30	5	
萃取出的 TaC 颗粒	91	0	9	
例二:Fe 基合金基体中的富 Cr 的 $M_{23}C_6$ 颗粒,wt. %				
颗粒类型:	Fe	Cr	Ni	Mo
基体中的 $M_{23}C_6$ 颗粒	24	62	3	11
萃取出的 $M_{23}C_6$ 颗粒	18	67	2	13

量的成分和萃取出来放在碳膜上测量的成分,可看出嵌在基体中的颗粒测出较大的虚假 Ni 的 X 射线信号。这是因为 Ta L_α X 射线强激发 Ni 的荧光造成巨大的影响。另一个更典型的例子是铁基合金中富 Cr 的 $M_{23}C_6$ 颗粒(Hall,1990)。当颗粒嵌在基体中时,发现 Fe 的含量增高了。

因为这种不可避免的影响,极大地限制了对嵌在不同化学成分基体中的第二相的准确分析。所有的原位分析都受这种现象的影响。如果需要十分准确地测定第二相成分,则必须用熟知的碳萃取技术把颗粒或感兴趣的相从基体中萃取出进行分析(Von Heimendahl,1980)。

还有与样品衍射条件有关的另一种假 X 射线,它只发生在晶体样品中。如果样品处于强衍射条件下,那就可能发生异常高的电子穿透(常描述为"Borrmann 效应"),它影响显微分析(Cherns 和 Howie,1973;Bourdillon 等,1981;Bourdillon,1982)。实际上,这种影响在薄膜中比块状样品中要小些。另一种与强衍射有关的假 X 射线是"相干韧致辐射",它能在 X 射线谱中产生一个小峰与元素峰混淆(Reese 和 Spence,1984)。在晶带轴取向这种效应最强。峰的位置能从电子能量和晶面间距预测出来(Spence 和 Tafto,1983),在分析时避开晶带轴可避免这种峰发生。一个附加的试验是改变加速电压检查峰能量是否改变来判断这种假象。

· p. 181 ·

实际上上述与样品有关的"假象"可用作重要的分析工具,这就是 ALCHEMI(通道增强显微分析原子定位)(Spence 和 Tafto,1983)。这种效应仅发生在有序化的晶体材料中,其中不同类型的原子有取向的交替排列。图 2-19 示意一例,在这种情况下改变衍射条件能引起电子束在 A 原子列或 B 原子列上定位。这能极大的影响 X 射线谱中 A/B 的强度比。如果不经心的达到了这个条件,将会引起很大的显微分析误差。然而,这种效应可用于测定亚点阵中第三类元素的位置,因此在某些研究中是十分有用的。为了避免 ALCHEMI情况,弱衍射条件还是最可取的。

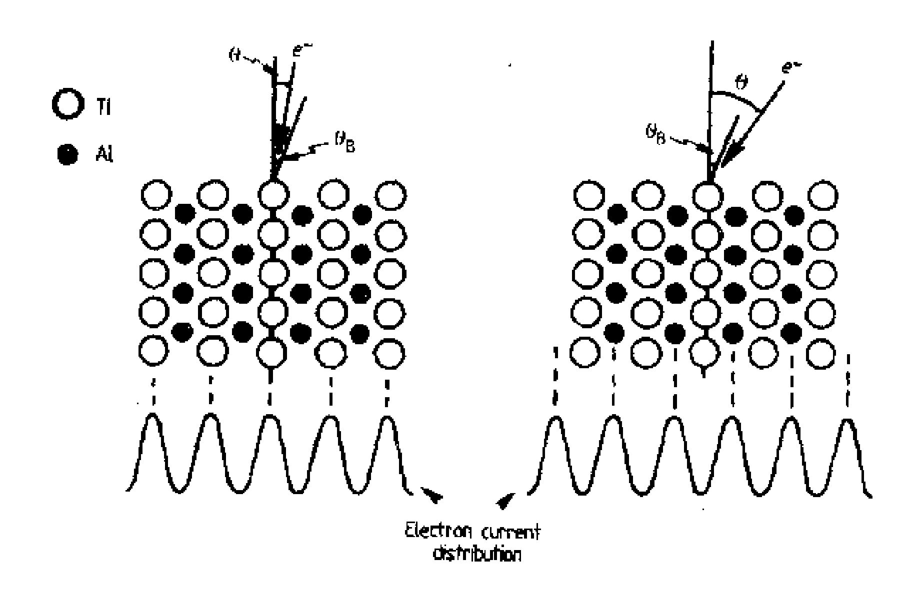


图 2-19　图解说明在有序材料 TiAl 中 ALCHEMI 原理。调节衍射条件可将电子波定位于 Ti 或 Al 原子列(Otten,1989)

2.4.3.2　电子束展宽和空间分辨率

在 AEM 分析领域中,很少有几个课题像对电子在样品中展宽及它对显微分析空间分辨率的影响那样,得到如此巨大的关注和有力的研究。这是很合理的,因为主要原因是使用 AEM 进行薄样品的 X 射线显微分析时,要求获得比在 SEM 或微探针分析块状样品时有更高的空间分辨率。许多 AEM 的分析也是在接近仪器的分辨极限下进行的,因此检验真正的空间分辨率对 AEM 中 X 射线显微分析的准确度是很重要的。要确定哪些参数限制了空间分辨率。

从多年来在块状样品上的工作可知,电子束在样品中通过时由于弹性和非弹性散射,使入射高能电子束偏离了原来的直线路径,这就导致电子束的展宽。由于束形成透镜的高会聚性,电子在束中正常发散也会展宽,但与散射引起的展宽相比要小得多,对此我们以后将忽略不计。多年来用蒙特卡罗近似对块状样品中电子的散射进行模拟(Newbury 和 Myklebust,1982),计算和统计处理样品中的电子轨迹。把这个模拟样品厚度缩小便可应用于薄膜样品。图 2-20 给出了对 Si、Cu、Au 的典型结果。图中展示,电子束在样品中展宽相当大。对于能量为 100keV 的电子束,入射束直径约 5nm,样品出射面束直径的变化为:Si 大约 13nm;Au 大约 52nm。然而,比起块状样品中受到的展宽仍然要小许多。块状样品中典型的交互作用体积是 1－5μm。

· p. 182 ·

Reed(1982)发展了一个有用的分析模型,因为这个模型表示出各实验参数对展宽量的影响,所以用它来描述束展宽是有帮助的。这需要假定即使在中等厚度的膜中也只产生一次散射,因此这个模型是近似的,只适用于低原子序数的相当薄的样品。尽管如此,比起蒙特卡罗法这个模型在许多情况下有更好的近似性。Reed 公式给出展宽 b 为

$$b = 7.21 \times 10^5 (\rho/A)^{1/2} (Z/E) t^{3/2} \tag{2-11}$$

式中,ρ、A、Z 和 t 分别是样品密度、原子量、原子序数和厚度。E 是电子束能量,单位是

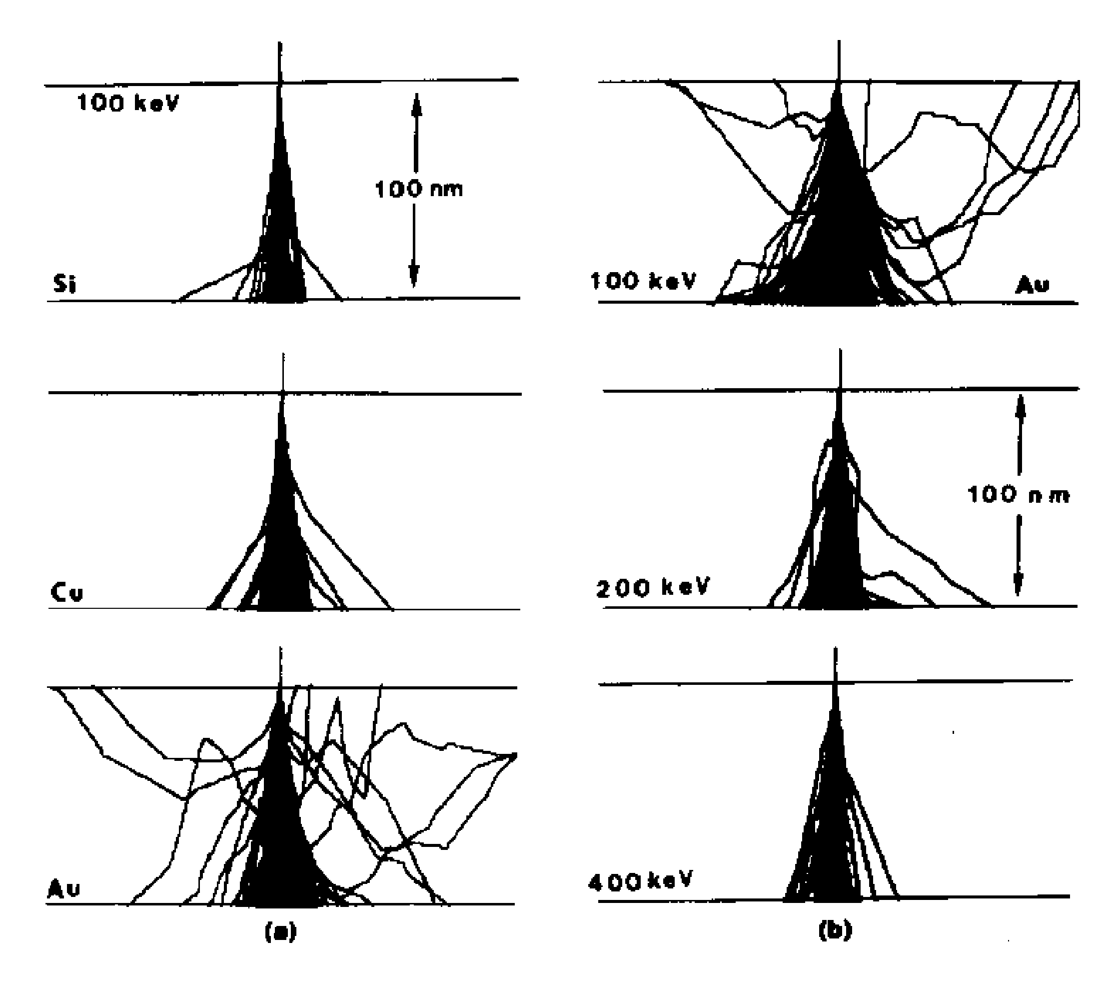


图 2-20　在薄膜中的 Monte Carlo 电子轨线图。(a)对于 100keV 束能量，100nm 厚膜的 Si，Cu 和 Au；(b)100nm 膜厚的 Au，束能量为 100，200 和 400keV

eV。公式表明展宽与密度、原子序数、样品厚度成正比，与加速电压成反比。表 2-5 列出

表 2-5　用单散射模型预测点状电子束的展宽[公式(2-11)]和用蒙特卡罗计算值(括号中)单位为 nm(Newbury 和 Myklebust，1979；Kyser，1979)

	膜厚 nm				
元素	10	50	100	300	500
碳	0.19(0.22)	2.1(1.9)	5.9(4.1)	31.0(16.0)	66.0(33.0)
铝	0.3(0.41)	3.3(3.0)	9.3(7.6)	49.0(30.0)	105.0(66.0)
铜	0.79(0.78)	8.8(5.8)	25.0(18.0)	129.0(97.0)	278.0(244.0)
金	1.8(1.7)	20.0(15.0)	56.0(52.0)	293.0(599.0)	630.0(1725.0)

100kV 点状电子束按(2-11)式预测的展宽值。也列出蒙特卡罗计算值(Goldstein 等，1977)。可看出两种近似法给出类似的结果。例如在 AEM 样品的典型厚度范围内(100—300nm)，中等原子序数的材料，表 2-5 给出束展宽对显微分析空间分辨率的限制达到 10—100nm。

· p. 183 ·

为了计算真正的空间分辨率，必须考虑初始的电子束直径和电子束的展宽。求面积之和得：

$$R = (d_p^2 + b^2)^{1/2} \tag{2-12}$$

式中，R 是空间分辨率；d_p 是初始束直径。

有两类显微分析受电子展宽和空间分辨率的影响极大。图 2-21 是其示意图。第一种是小颗粒的情况，颗粒尺寸接近空间分辨率并且镶嵌在膜中。这时有几个因素影响定量 X 射线显微分析。如图所示，颗粒在膜中的位置可能是个关键因素，因为如果颗粒接近底面，则电子束展宽颗粒将截获更多的入射电子。颗粒在膜内的位置通常是不知道的，因此这种影响不能估算出来。总之，图中的情况将导致基体对 X 射线信号有大的贡献，也是引起虚假荧光误差的原因。因此，对于嵌在膜中，尺寸小于膜厚，接近空间分辨率的小颗粒，分析的结果是不可靠的，只可能作定性分析。把颗粒萃取出来才是定量分析唯一的方法。

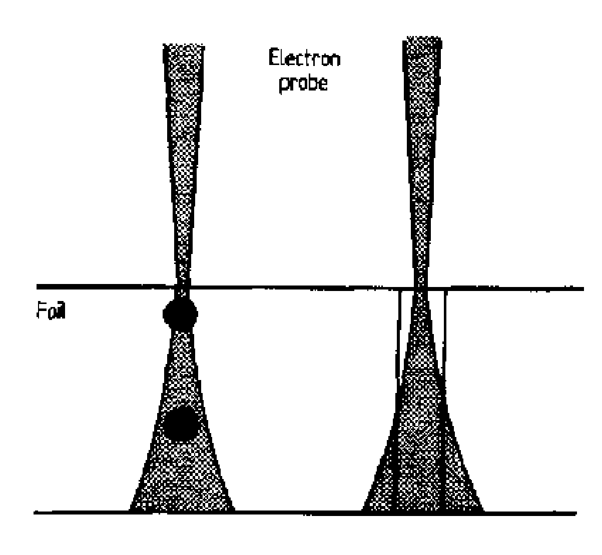


图 2-21　电子束展宽对小颗粒和界面层分析的影响示意图(Doig 等，1981)

· p. 184 ·

图 2-21 右边是一个更明显的情况，在这时候，我们感兴趣的是薄界面的成分。界面上可能存在溶质的富集或贫乏，富集或贫乏区小于空间分辨率，而且在这个区内成分可能变化。大量实验研究工作说明，对很薄的界面层，如晶界上溶质单分子层，电子束展宽的影响是很大的。图 2-22 给出 MgO 晶界上 Fe 单分子层偏析的实验及计算的分布图(Hall 等 1981)。样品厚度增加从而电子束展宽的主要影响是在晶界上测得的 Fe 含量减少，更多的电子束散射入周围的基体。从图 2-22 的结果可估算出零厚度时的溶质含量。几何学也有助于各种分析处理。电子在束中的分布能从蒙特卡罗结果计算，溶质的分布能模拟，两者分布图能用数学卷积处理，计算结果可与实验对比。这种近似被成功地用到许多界面研究中(Hall 等，1981；Doig 和 Flewitt，1977；Doig 等，1981；Baumann 和 Williams，1981；Hall 和 Briant，1984)。

如果能够提高 X 射线显微分析的空间分辨率，就会使界面偏析的研究和其它高空间分辨率的研究简单多了。过去几年做了相当大的努力改进各种参数。只有两种方法能降低束展宽和提高空间分辨率，就是减小样品厚度和增高加速电压。但是这两种方法都有其局限性。绝大多数的 AEM X 射线分析都是在显微镜的最高加速电压下进行的。现在的趋势是制造更高加速电压的 AEM，例如 300 或 400kV。然而，较高的电压又产生电子枪稳定性和假 X 射线等一系列问题。还有，按公式(2-11)预测空间分辨率随加速电压的增加而增高并未得到实验确认(Michael 等，1990)。样品移动到较薄区域会出现表面膜增加的问题(随后将要讨论)，而且从样品发出的 X 射线也会减少。近年来另一个倾向是设计具有较高亮度的高加速电压的显微镜。用场发射枪产生高亮度大束流小尺寸的电子束，因此十

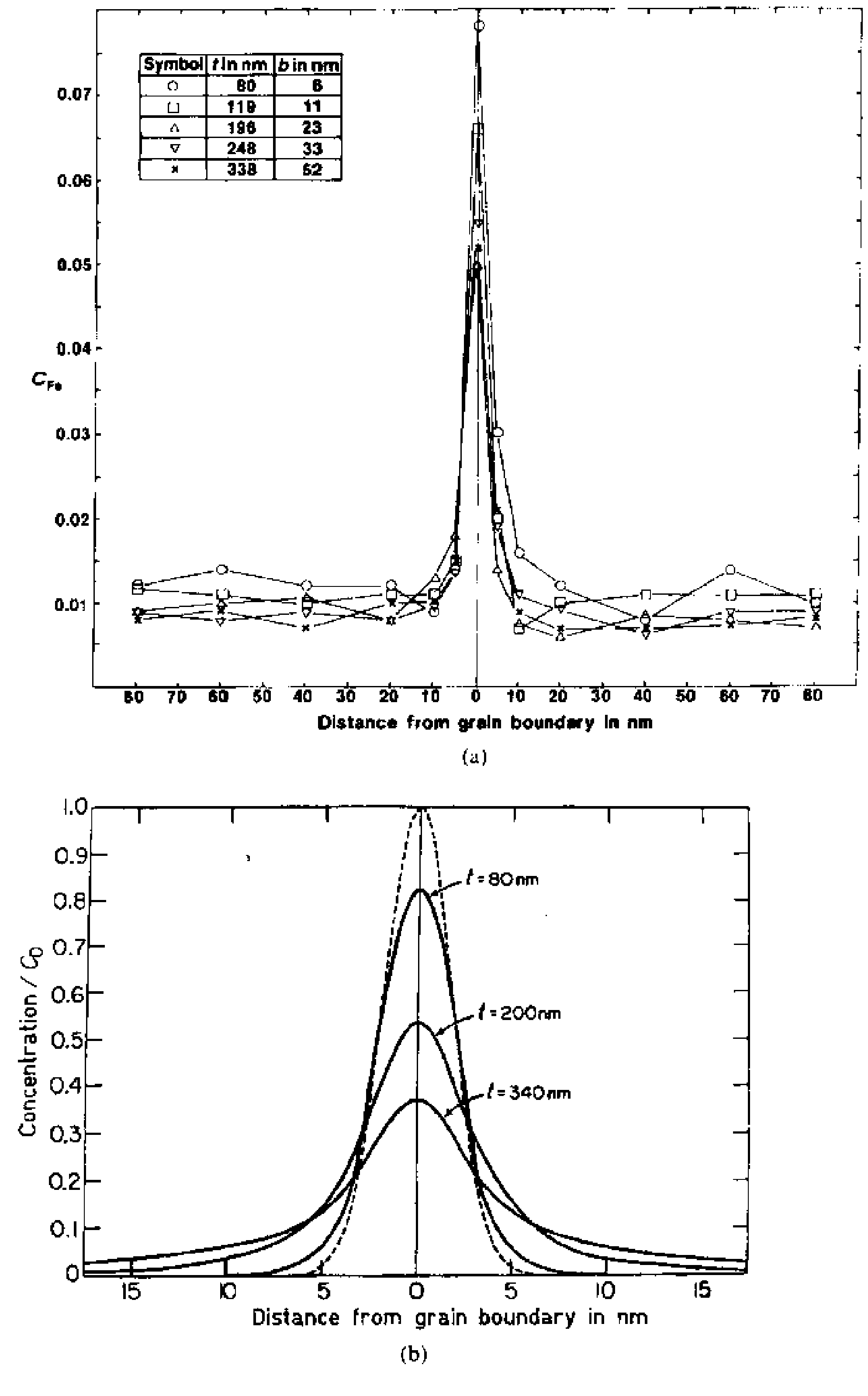


图 2-22 Fe 在 MgO 晶界偏析随膜厚的分布图。(a)实验值;(b)计算值。模型中假定高斯束斑直径为 2.5nm。Fe 在晶界分布如虚线所示(Hall 等,1981)

分有效地提高了空间分辨率。如表 2-5 所示,对 1nm 电子束,50nm 厚度的膜,加速电压

300kV，在中等原子序数的材料如 Fe，Ni 或 Cu 上能获得的极限空间分辨率是 5nm 的量级。

2.4.3.3 荧光效应

• p. 186 •

在 X 射线强度数据准确定量中除了吸收效应外，荧光也有很大影响。当元素 A 的 X 射线被元素 B 吸收时导致元素 B 发射荧光 X 射线。在元素 A 发出的 X 射线能量恰好大于元素 B 的吸收边且有小量的元素 B 在 A 的基体中时荧光效应最大。在块状样品中由于样品质量厚度大，荧光效应相当大，按常规要做校正。如同吸收一样，荧光随样品厚度减小而减少。通常，AEM 样品中荧光是较小的，仅在最极端的情况下，即在基体 A 中只有小量的元素 B，而且元素 A 使元素 B 强荧光激发时荧光效应才是显著的，Nockolds 等(1980)用模型法对荧光进行校正。一个例子是 Fe-5%Cr。用修改的 Cliff-Lorimer 关系式类似吸收校正的方法，在荧光校正情况下为

$$C_A/C_B = k_{AB}(I_A/I_B)(1+X) \tag{2-13}$$

式中 X 是荧光因子，由下式可得

$$X = C_A\omega_A \frac{(r-1)_B}{r_B} \frac{A_B}{A_A}\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B^A \frac{U_A\ln U_A}{U_B\ln U_B} \cdot \left(\frac{\rho t}{2}\right)\left[0.923 - \ln\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{SPEC}^A \rho t \sec\alpha_x\right] \tag{2-14}$$

式中，ω 是荧光产额，r 是吸收边阶跃比[1]，U 是过电压。其余各项与吸收校正中意义相同。这校正和样品厚度 t 成正比。用对吸收进行校正的相同数据可计算出荧光校正值。例如对 Fe-5%Cr，100nm 膜厚的 X 值是 0.077，即 7.7%的定量误差。

2.4.3.4 污染

在分析过程中样品膜上形成的污染是另一个影响 AEM 中 X 射线能谱定量准确度和空间分辨率的因素。如同在确定膜厚一节所讨论的，在显微分析期间，污染可能在膜的上下表面发展成半球状碳质化合物小丘。这些化合物可存在于样品表面或显微镜真空中。如果这种污染丘变得足够大，可有两种影响：它们能吸收从膜表面射出的 X 射线；能使电子束进入膜之前发生展宽。第一个影响可用薄膜中吸收校正一节所述的方法估算出来。在 A-B 合金中，碳对元素 A 和 B 的 X 射线的相对吸收可计算出。吸收差值是碳厚度的函数。表 2-6 给出保持吸收差值小于 5%时允许碳污染的最大厚度。计算中假定 X 射线出射角为 20°。从表中清楚看到，对中或高能 X 射线，污染对定量的影响较小。然而，在低能 X 射线探测时就有重大影响。

碳污染的第二个影响是引起电子束在进入样品之前的展宽。这会降低分析的空间分辨率。以前已考虑过电子束展宽的问题，用单次散射模型能计算作为碳污染层厚度的函数

• p. 187 •

的电子束展宽值。表 2-7 给出对点状电子束计算的结果。只是在老的相对不太高的真空系统的 AEM 中、不干净的样品上做很高空间分辨率的分析工作时，污染影响才比较大。在

---

1) 吸收边阶跃比即质量吸收系数比。——译者注

大多数 AEM 中、即使用真空度不太高的真空系统，在通常做显微分析的时间内产生的污染层也不会大于 100nm。在新的无油真空系统的仪器中，在显微分析的时间内污染很小或者没有污染。

表 2-6　定量分析中对于 5% 误差的最大碳厚度

A B	厚度
Fe K_α-Cr K_α	28μm
Fe K_α-Mo K_α	37μm
Ni K_α-Al K_α	270nm
Fe K_α-O K_α	14nm
Fe K_α-N K_α	6nm
Fe K_α-C K_α	67nm

表 2-7　100kV 电子，由于污染产生的电子束扩展

碳厚度(nm)	展　宽　(nm)
10	0.2
100	5.0
500	57.0

2.4.3.5　*定量的准确度*

Romig 和 Goldstein(1979)曾考虑 AEM 中 X 射线显微分析统计准确度的问题。运用 Cliff-Lorimer 方法，分析的总误差是 k_{AB}，I_A和 I_B 误差之和。在 2σ(95%)可信度下 I_A 和 I_B 的误差为

$$误差(\%) = 2(\sqrt{N}/N) \times 100 \qquad (2\text{-}15)$$

与 k_{AB}有关的误差可通过实验测量确定。这时误差是考虑各吸收效应之后实验值的标准偏差值，一般是 5%。虽然以前讨论过计算的或教科书上的误差值可能是 20%多。

因此，在计算总误差时，k_{AB}是 1.0 ± 0.5，$I_A=50\,000$ 计数(误差 0.9%)，$I_B=5000$ 计数(误差 2.8%)。总误差是 $5+0.9+2.8=8.7\%$。在特征峰计数较大时，k_{AB}值的准确估算是显而易见的。

2.4.3.6　*表面膜*

以前曾提到 AEM 用薄样品作定量分析的准确度有时会受到表面膜的影响。通常这种膜是金属中有某种易氧化元素的溶质在电解制备电镜用样品时产生。例如 Al-Cu，Al-Zn，Al-Mg 合金等形成富溶质膜(Thompson 等，1997；Pountney 和 Loretto，1980)、在 Ni-Al 合金中形成富 Al 膜(Fraser 和 McCartney，1982)。在样品最薄的区域这些膜最明显。如图 2-23 中所见会增加溶质元素含量。通常建议避开 AEM 样品最薄的区域，因为在膜边

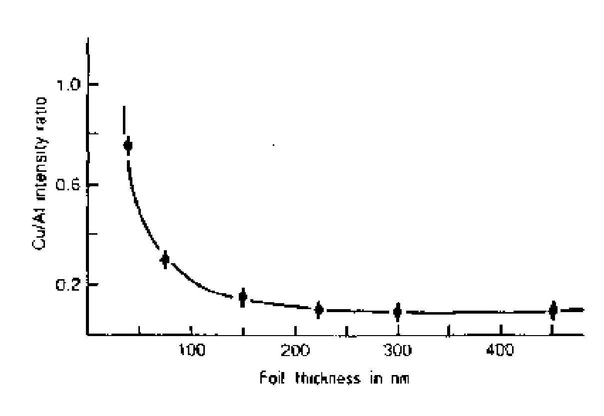


图 2-23 富 Cu 的表面层对作为膜厚函数的 Cu/Al X 射线强度比的影响(Thompson 等,1977)

缘假 X 射线的密度最高。然而,在高空间分辨率显微分析,或感兴趣的小颗粒嵌在基体中时,膜最薄的区域常常可能是很重要的。这种情况下,必须仔细地用基体中 I_A/I_B 作为膜厚的函数来监测是否存在表面膜。

• p. 188 •

如果存在表面膜常可用离子薄化样品数分钟去除表面膜,或改变电解制样条件。某些情况下可采用其它制样法例如超薄切片法等避免产生表面膜。

2.5 电子能量损失谱(EELS)

自从有了专用型 AEM,电子能量损失谱仪就是分析电子显微镜的一个重要组成部分。EELS 单元最初的概念当回顾到 40 年代 Hillier 和 Baker(1944),但许多年来这个技术并未得到发展。直到被 Wittry 等(1969)和 Crewe(1970)重新发现。现在,高质量 EEL 谱仪可从厂商买到作为 AEM 有效的附件。这些装置有复杂的用户接口和大量的软件用于收集数据、显示和定量。本节我们将讨论 EELS 基本原理、谱线的收集和解释、定量,以及这种技术的特殊功能和局限性。值得注意的是 EELS 作成分分析是 AEM 独特的能力,因为它需要用很薄的样品,这在其它电子束仪器中是不能得到的。关于 EELS 更详细的叙述,建议参看 Egerton(1986)的书。

2.5.1 EELS 的基本原理

EELS 技术是建立在这样一个事实上,即当入射电子穿过薄的能透过电子的样品时,经过若干非弹性散射过程,入射束中的电子损失了能量。如果用一个谱仪收集这些从样品穿出的电子,把这些电子数目按它们的能量大小画出曲线图。然后从这个谱中就可获得有关样品成分、厚度,以及原子局部的化学状态等信息。

首先需要考虑电子与样品相互作用。高能电子束穿过样品,出射的电子可分成三种类型:

(a) 未散射的(向前散射的即透射的)电子,没有能量损失,没有方向改变。

(b) 弹性散射电子,能量损失可忽略不计,但方向改变很大。

• p. 189 •

(c) 非弹性散射电子,既有能量损失,又有方向改变。

弹性相互作用一般是原子核(台球碰撞型)散射的结果,我们熟知的例子是布拉格衍射。典型的弹性散射角是 1—2°(20—40mr),能够用非晶体或晶体材料按下式计算出来:

$$\text{非晶体}: \theta_e = \lambda/(2\pi R_A) \tag{2-16}$$

$$\text{晶体}: \theta_e = \lambda/(2d) \tag{2-17}$$

式中，θ_e 是弹性散射角，λ 是电子波长，R_A 是原子半径[1]，d 是晶面间距。相比之下更多的是非弹性散射过程，包括声子激发，能量损失量约 0.02eV，因此可当作非弹性散射；从弱束缚价电子激发的电子，能量损失量约 1—150eV；强束缚的内层价电子电离，能量损失约从 50eV 到几千 eV；等离子激发，能量损失范围 10—50eV。后两种损失机制是 EELS 中较重要的，下面我们将详细考虑。非弹性散射的散射角平均比弹性散射的散射角小很多。非弹性散射角 θ_i 是

$$\theta_i = \Delta E/mV \tag{2-18}$$

式中，ΔE 是能量损失；m 和 V 是入射电子的质量和速度。对于能量损失为 250eV 的散射角是 1.37mr，因此非弹性散射电子是局限在透射束的周围。

内壳层的电离过程对 EELS 最重要，如图 2-24 所示。一个高能量入射电子可从样品原子的内壳层击出一个电子，同时将损失一个特征能量。原子较高层的电子填补内壳层空位原子弛豫到它的基态，并发出 X 射线。因此，能量损失和 X 射线发射过程是互补的。每产生一个 X 射线，就有一个相应的能量损失电子。如同 X 射线谱有许多与原子有关的电离过程一样，一个元素也有许多特征能量损失。在图 2-25 中显示了用符号表示上述各种能量损失过程及 EELS 谱中相应的峰。

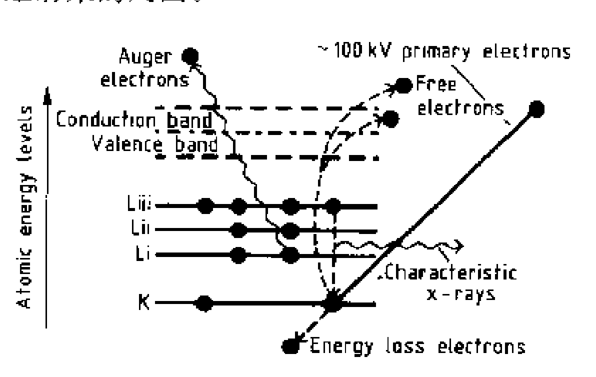


图 2-24　高能电子辐照在原子内部发生的过程(Williams，1984)

• p. 190 •

能量损失电子收集过程的物理学，与 X 射线对比的结果，导致对 EELS 最初的兴趣。首先让我们看看 X 射线的收集过程。X 射线从原子中以 4π 立体角各向同性地发射出来，如 2.4.1 节所描述的。由图 2-13 可看出，固态 X 射线探测器只截获了立体角内一小部分 X 射线[公式(2-5)]。对于典型的 AEM，立体角约是 0.1 立体弧度，致使收集效率为 0.8%。然而，还有其它 X 射线损失，其中最主要的是原子的荧光产额，因为对低原子序数的材料，在原子内容易吸收低能 X 射线产生俄歇电子，因而荧光产额就低(图 2-24)。这样争夺的结果就减少了 X 射线荧光产额如对碳 K。可降到 0.3%。对低能量 X 射线还有附加的损失，即样品与探测器的材料和分析晶体等的吸收。因此，即使在高能量 X 射线，它只受立体角限制的最好情况下，X 射线收集效率大约仅是 1%。对于低能量的 X 射线收集效率则能下降几个数量级。

• p. 191 •

EELS 的收集效率则大不相同。收集几何图如图 2-26 所示。EELS 谱仪收集某一角度范围内样品散射的电子。这个角度由谱仪收集光阑限定。因非弹性散射电子的散射角很小，所以能够收集到大部分散射电子。图 2-27 显示收集效率如何随光阑大小和能量损失而变化。对于一个典型值 $\beta_0=20$mr，图 2-27 表明能量损失小于 1000eV 的所有电子的

1) 原文是 A。　译者注

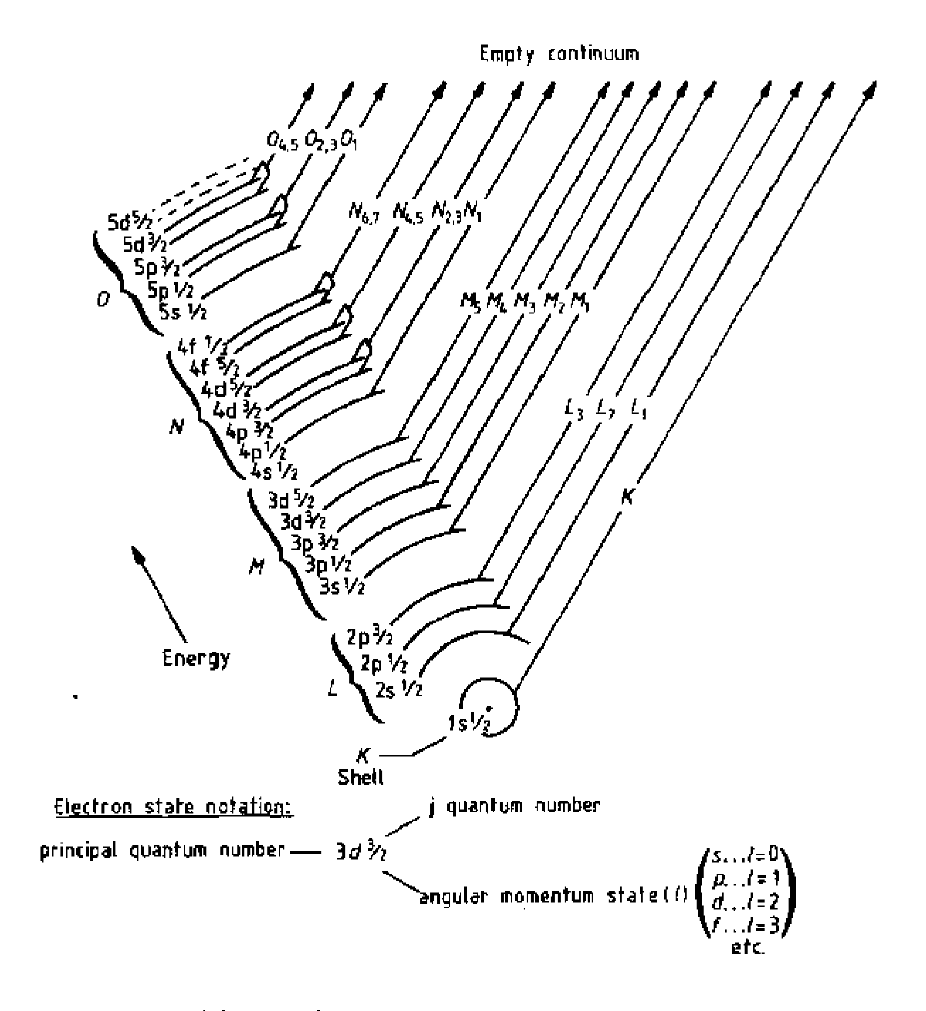


图 2-25　与 EELS 峰有关的电离过程的符号

50%都能收集到。因此，既然能量损失电子和 X 射线是等量的，那么 EELS 主要的优点是极大地提高了收集效率。这直接转换成极大地增强了元素灵敏度的预测，即减少了 EELS 分析时间(Isaacson 和 Johnson，1975)。为了全面评价这种分析技术，需要考虑下面叙述的其它因素。

2.5.2　EELS 谱的收集和特征

• p. 192 •

用于 EELS 谱收集的显微镜装置，实质上与用于 X 射线谱的相同，实际上，EDS 和 EELS 谱可同时获得。可是，EELS 谱受虚假射线的影响很小，所以不需要考虑假射线问题。收集谱线重要的参数示于图 2-26 中。主要是会聚角 α_0 和谱仪收集角 β_0。如同在 EDS 谱一样，把一个准直的电子束聚焦到感兴趣的分析点上，EELS 对 α_0 相对是不敏感的，但会聚角与出射束散射角 θ 密切相关。实际上希望使 α_0 尽可能小些，特别它应该是 β_0 的一小部分。β_0 的选择影响谱线，也影响控制光学系统的相同原理的应用。我们知道像差是随离光轴的距离增加而增大的，因此，随着 β_0 的减小谱仪像差将会减小。可是，与此同时进入谱仪的总信号也将减少，特别是散射离光轴较远的高能量损失电子被排除在外[公式(2-18)]。因此，β_0 通常选择是恰好大到足以让感兴趣的谱线进入，一般是从 0 到 2000eV

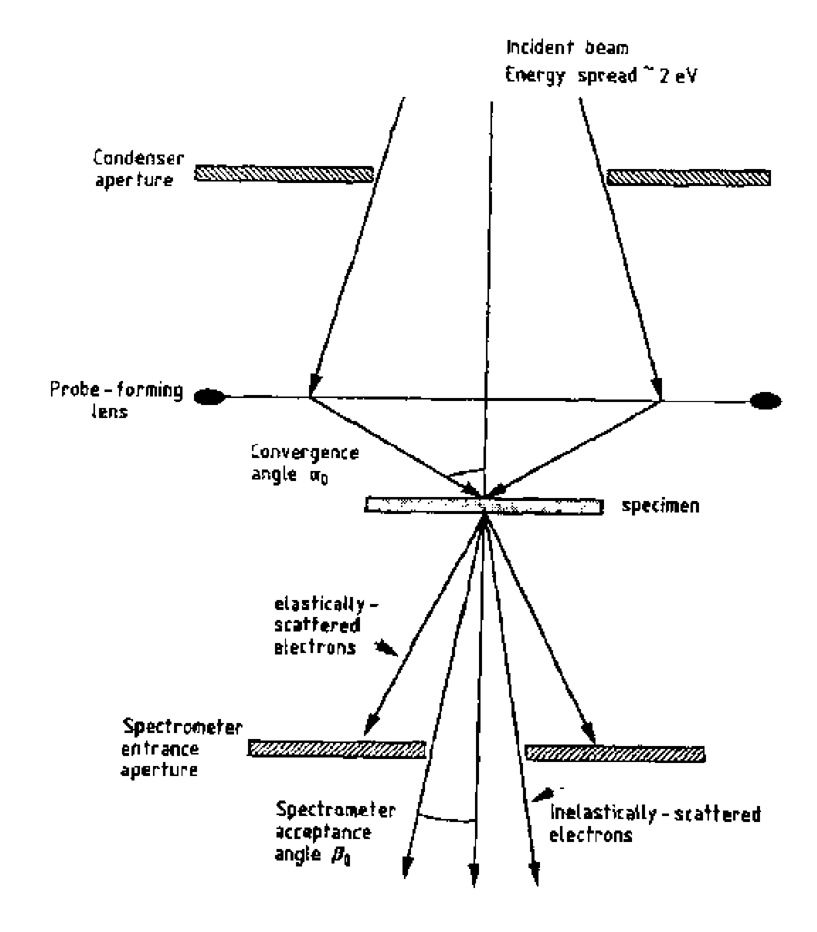


图 2-26　EELS 收集过程示意图

的损失电子。

• p. 193 •

一个典型的装于 AEM 中的 EELS 谱仪如图 2-28 所示。现代绝大多数 EELS 谱仪都是磁棱镜型。如图所示，电子束受磁场作用弯曲了 90°。谱仪的作用是把电子束中的能量分散，转化为在磁铁出口处谱仪聚焦面上的位置分散，因此在焦面上存在一个二维谱线。具有能量 E_0 的电子聚焦在一点，而具有能量 $E_0-\Delta E$ 的电子聚焦在另一不同的点上。两种不同型式的探测器用来收集和显示信号。大约 1988 年以前早期的谱仪，无例外的都是用闪烁光电倍增电子探测器，如图 2-29(a) 所示。这种探测器用一个可变宽度的机械狭缝，除特殊能量的电子以外其余电子被排除在探测器之外。磁铁中的电流是匀速度上升的，以便进入的谱线能被探测器收集，结果显示在阴极射线管上，通常与 EDS 共用相同的显示部件。这种谱线是串联收集的，需要大量的时间，例如对 1000eV 谱线需要 100s。谱线的能量分辨率是狭缝尺寸的函数，随着狭缝尺寸减小，分辨率增加，但信号强度减小。一个折衷办法是选择分辨率为 3—5eV。另一种优质的探测器自 1988 年之后使用，至今已

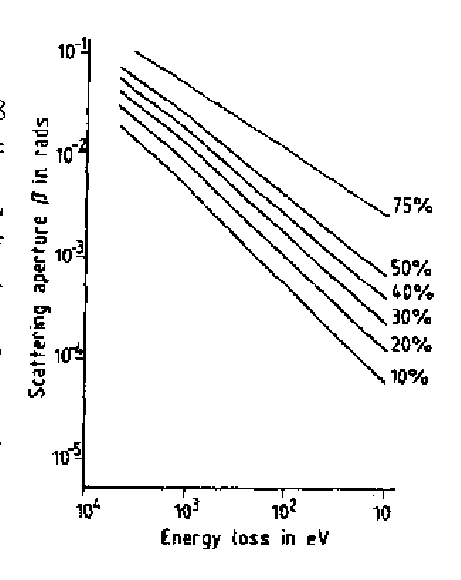


图 2-27　作为谱仪收集角和能量损失的函数的 EELS 收集效率

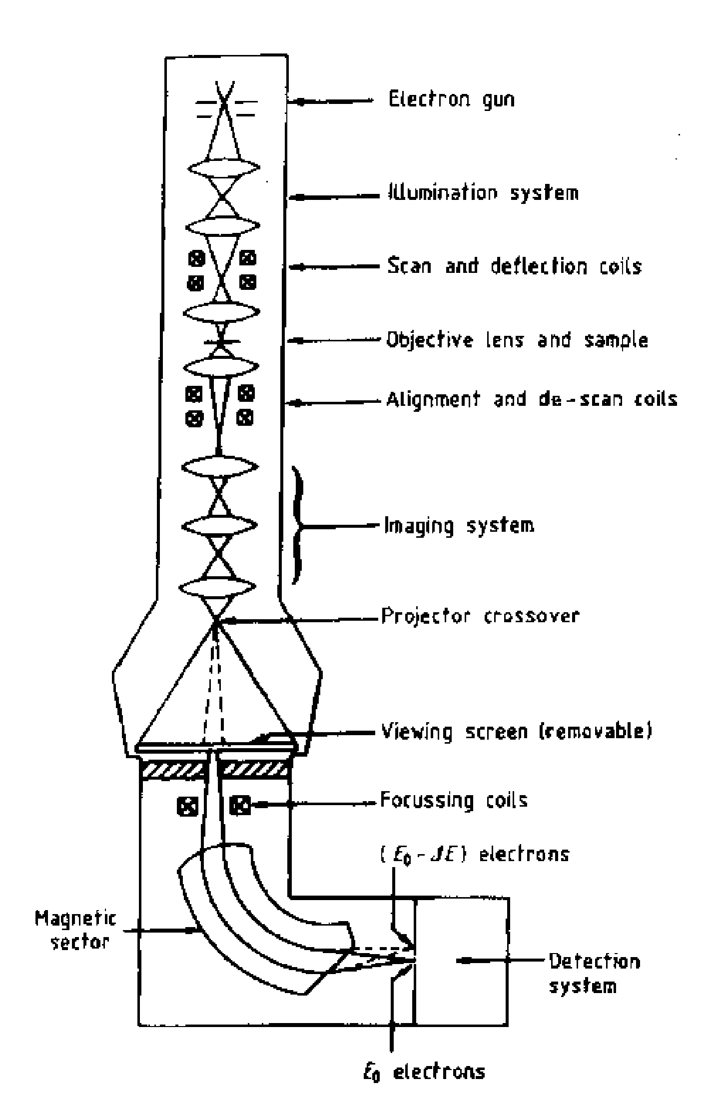


图 2-28　装于 TEM/STEM 型 ASM 中的 EELS
谱仪示意图(Ahn 和 Kvivanek,1983)

成为商业上唯一的探测器形式,这就是并联探测器,如图 2-29(b)所示。它用光电管阵列来并联收集谱线。在这种情况下不用狭缝,能量分辨率相当于入射束的能量展宽值。通常对于场发射枪约为 0.5eV;对于热离子发射源如 LaB_6 约为 2eV。因为谱线是并联收集的,所需时间大为减少了,相比之下对 1000 通道谱线减少了 10^3 倍。因为在小于 0.1s 之内便可把谱线收集下来,就导致有能力去研究动态变化。与 EDS 收集时间相比这呈现出相当大的改进,也使得有可能做出 EELS 成分分布图(参看 2.3.4)。

· p. 194 ·

Egerton(1986)对其它型式的电子能量损失谱仪做了一个总结。两种更常见的型式是 Wien 过滤器(图 2-30a)和 Ω 过滤器(图 2-30b)。Wien 过滤器用磁学和静电学部件在记录狭缝处产生一个谱。这类谱仪具有很高的能量分辨率(Geiger 等 1970)。但因它和显微镜加速电压 V_0 连接在一起,所以需要很稳定的高压电源。Ω 过滤器是纯磁学装置,现在在一些商业 AEM 中能得到。如果狭缝的位置在 D_2,中间镜聚焦在 O_3 面,可产生一个能量过滤像,这是它的优点。换个方式,如果中间镜聚焦在 D_2,就会记录到谱线。

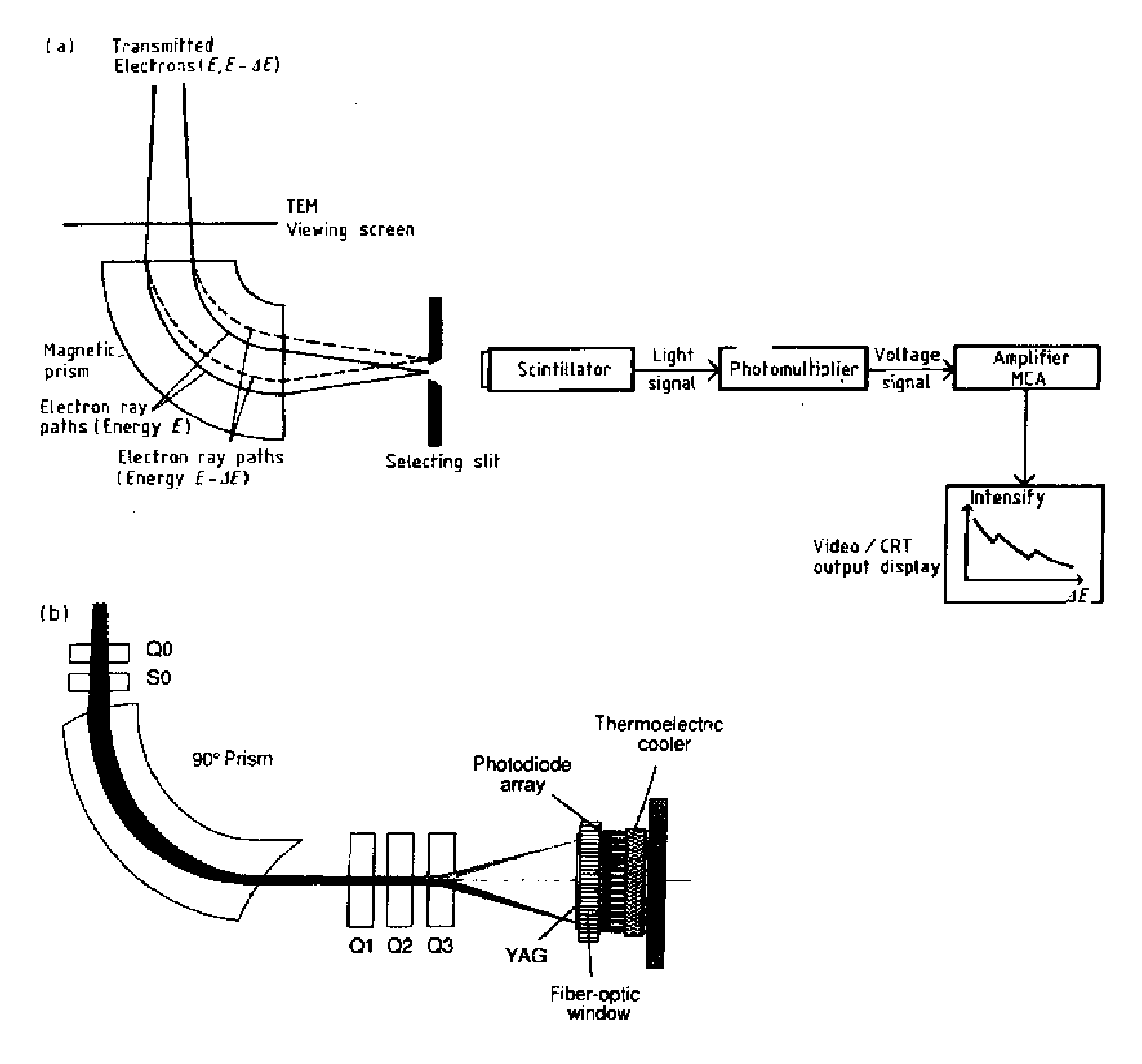


图 2-29 (a)EELS 系统用闪烁光电倍增器串联的数据收集法(Williams,1984);(b)EELS 系统用光电二极管并联的数据收集法。Q0—Q3 是四极透镜(Krivanek 等,1987)

现在考虑一个 EELS 谱的各部分。在极薄的碳支持膜上的 BN 薄片的典型实验谱线示于图 2-31。记号标出的六个区域是:(1)零损失峰;(2)低能损失区;(3)增益改变;(4)背景;(5)B 峰区;(6)N 峰区。每个区域叙述如下。

· p. 195 ·

区域 1,细节显示在图 2-32(a)中,零损失峰相应于非散射的,即透射的电子。绝大多数入射电子归于此峰。必须注意,按惯例,把能量损失的量作为正坐标。零损失峰的宽度反映了两个方面:一是发射电子的真实能量展宽(对于热离子发射标称~2eV);二是由于谱仪的附加影响。零损失峰的质心定义为零能量损失。零损失峰的信号率约每秒 1—2 百万电子的量级,于是电子探测器用来在此范围产生一个模拟信号。零损失峰含有样品散射能力的有关信息,如样品的密度、厚度、原子散射截面等信息。零损失峰有两个主要用途:峰的半高宽定义为 EELS 谱线的能量分辨率,它等于或大于电子束真实能量展宽值;峰还能用来做定量分析的标准强度。

图 2-30 (a)Wien 过滤器谱仪。在能量选择狭缝处形成 EELS 谱(Batson，1985)；(b)像差校正的 Ω 过滤器的光路。物在 D_1。在 O_3 连同能量过滤狭缝 D_2 处产生一个能量过滤像；在 D_2 形成 EELS 谱(Pejas 和 Rose1978)

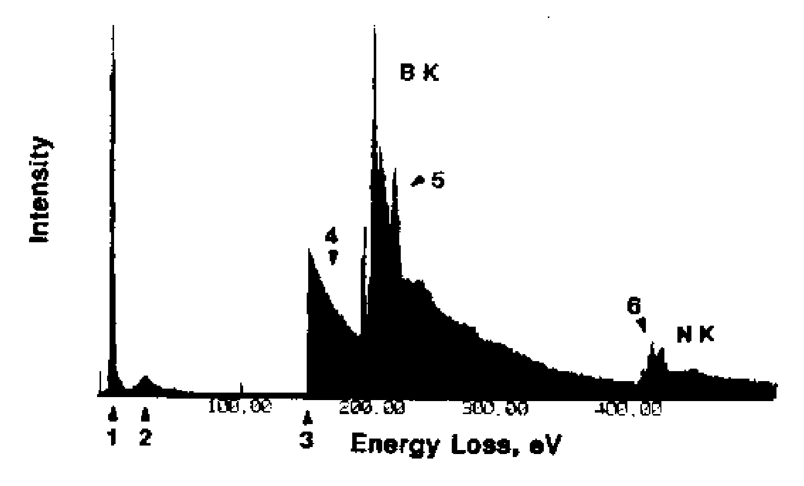
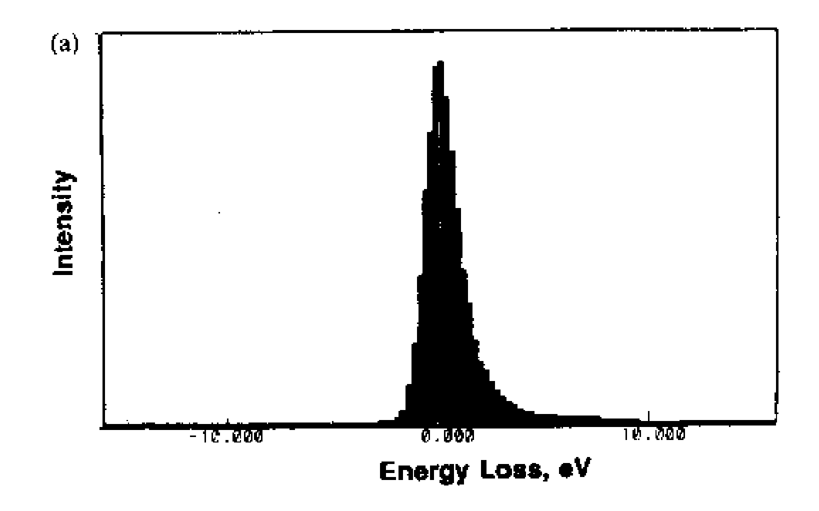
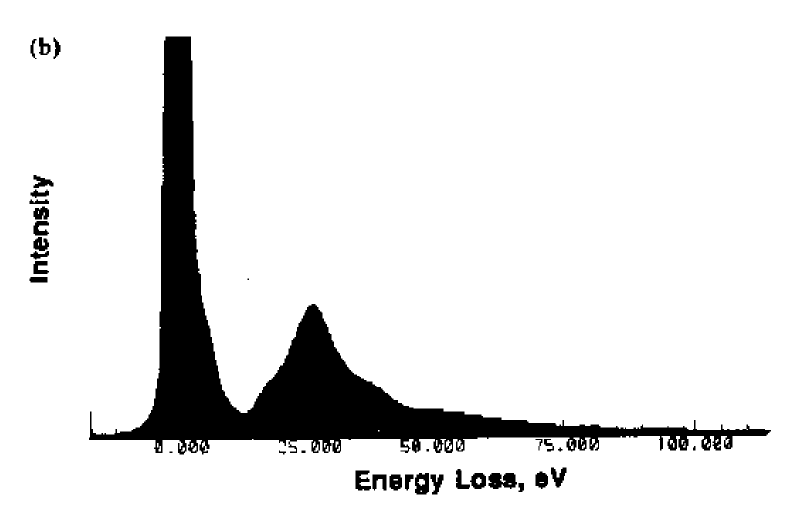


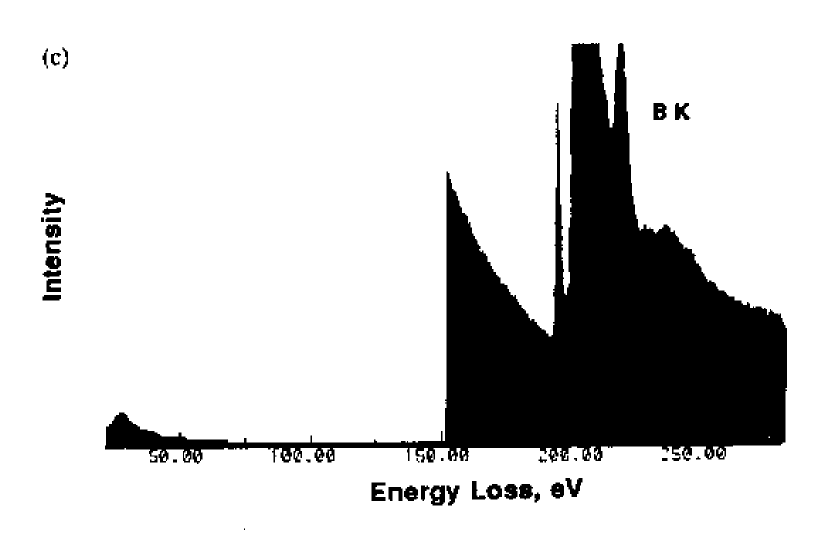
图 2-31 薄碳支持膜上 BN 的 EELS 谱显示：(1)零损失峰；(2)低能损失区；(3)增益改变；(4)变小的背景；(5)B 峰；(6)N 峰

区域 2[图 2-32(b)]从零损失峰延伸到约 50eV 的能量损失，是低能损失区域。它含有所谓“等离子”损失峰。这个峰在所有的样品中都可见到，是由于入射电子与价电子交互作用的结果。在金属或其它良导体中，弱束缚的电子能在特别的能量下被集体振荡，引起一

个敏锐的等离子峰(如在 Al 中 15eV)。在导电性低的材料中有束缚较紧的外部电子，在 20—30eV 附近可见一个宽峰。对给定的样品，等离子峰即低能损失峰的相对高度是样品厚度的敏感函数。EELS 分析对样品厚度有强烈的依赖性，因此这个内在标记是很有用的。在金属中等离子峰也用于化学分析，Williams 和 Edington(1976)发表了这个技术的评







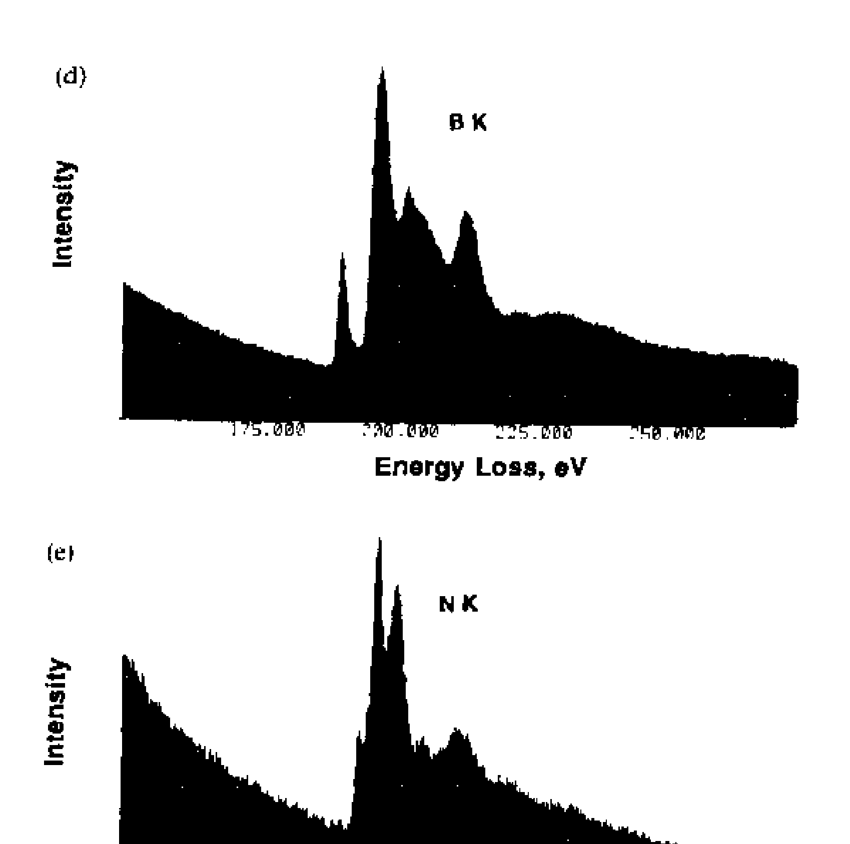


图 2-32 图 2-31 谱放大图。(a)零损失峰；(b)低能损失区；(c)增益改变和变小的背景；(d)B 峰；(e)N 峰

论。

区域 3[图 2-32(c)]显示接近 150eV 处大的增益改变，这是必要的。因为 EELS 谱强度随能量损失增加而迅速下降，这是由于非弹性散射截面的特性造成的。增益改变是通过转换开关把模拟模式转换到电子计数模式来完成的，这时增益改变约 3000 倍。

• p. 197 •

区域 4[图 2-32(c)]显示迅速减小的背景，在增益改变之后看得非常清楚。EELS 谱的背景是由于电子受到多次或无规的能量损失。背景强度与样品厚度成正比。

区域 5[图 2-32(d)]显示硼峰区，它的开始点在 188eV，是从硼原子中移去一个 K 壳层电子所需的最小能量。峰区有多个极大值和一个长的扩展尾巴。有几个不同过程对复杂的峰结构有贡献。首先是多重散射(例如一个电子受硼原子电离和受到等离子损失的过程将贡献到 188+25eV 的峰中)。其次，原子中一个电子能跃迁到邻近的激发态，还能受局部化学键的影响。长尾巴是由于入射电子可损失任意能量 $E_c+\Delta E$ 造成的，其中 E_c 是射出内壳层电子的边能量(188eV)，而附加能量 ΔE 转换到射出电子上的机率随 ΔE 而减小。最后，在尾巴中远离边的部分存在一个振荡结构，类似于 X 射线实验中原点到EXAFS(广延 X 射线吸收精细结构)峰，是射出电子与相邻原子相互作用的结果。因此，在 EELS

谱中，峰结构的位置表明存在原子的类型；峰结构的形状与化学键有关。

• p. 199 •

最后，区域 6(图 2-32e)包含氮峰，起点在 401eV。它的特征类似于硼峰。

现在我们将考虑由于不同的跃迁或化学环境，在 EELS 谱峰形状上更细节的变化。这些细节是优点也是缺点，它们含有样品的信息，但它们也能使谱的解释复杂化，特别是定量工作更复杂。图 2-33 展示从不同元素中得到三种最普通的边类型。是从散射截面的特性预测的。从原子序数 1 到 14(氢到硅)能量损失跨距从 13 到 1839eV，通常选用 K 边作元素分析，这些边近似一个理想的类似氢的台阶形。从原子序数 13 到 36(铝到氪，能量损失从 73 到 1727eV)。通常用 $L_{2,3}$边作元素分析，以延迟发作～20eV 为其特征。最后，从原子序数 37 到 83(铷到铋，损失 110 到 2688eV)，$M_{4,5}$边是最强的，有一个扩展的延迟发作～50eV 的特征。

• p. 200 •

表 2-8 总结了各元素可用的边的类型。须注意，不像 EDS 原则上整个周期表都能用于分析。上面给出的边的选择假定大多数研究是在 50 和 2000eV 能量损失之间进行的。低于 50eV 时，边的可见度受这个区域强的低能损失峰和背景的影响；高于 2000eV 时，边的可见度受到大损失的非常低的散射截面影响和受到谱仪像差的影响，而且散射角越大(高能量损失)像差也越大。

表 2-8　EELS 主要的电离损失峰：边、起点能量(eV)(Ahn 和 Krivanek 1983)

Z	元素	边	能量
1	H	K	13.6
2	He	K	21.2
3	Li	K	54.7
4	Be	K	111.0
5	B	K	188.0
6	C	K	283.8
7	N	K	401.6
8	O	K	532.0
9	F	K	685.0
10	Ne	K	867.0
11	Na	K	1072.0
12	Mg	K	1305.0
13	Al	K	1560.0
		$L_{2,3}$	73.1
14	Si	K	1839.0
		$L_{2,3}$	99.2
15	P	$L_{2,3}$	132.2
16	S	$L_{2,3}$	164.8
17	Cl	$L_{2,3}$	200.0

续表 2-8

Z	元素	边	能量
18	Ar	$L_{2,3}$	245.2
19	K	$L_{2,3}$	293.6
20	Ca	$L_{2,3}$	346.4
21	Sc	$L_{2,3}$	402.2
22	Ti	$L_{2,3}$	455.5
23	V	$L_{2,3}$	513.0
24	Cr	$L_{2,3}$	574.0
25	Mn	$L_{2,3}$	640.0
26	Fe	$L_{2,3}$	708.0
27	Co	$L_{2,3}$	779.0
28	Ni	$L_{2,3}$	854.0
29	Cu	$L_{2,3}$	931.0
30	Zn	$L_{2,3}$	1020.0
31	Ga	$L_{2,3}$	1115.0
32	Ge	$L_{2,3}$	1217.2
33	As	$L_{2,3}$	1323.0
34	Se	$L_{2,3}$	1436.0
35	Br	$L_{2,3}$	1550.0
36	Kr	$L_{2,3}$	1674.0
		$M_{4,5}$	88.9
37	Rb	$L_{2,3}$	1804.0
		$M_{4,5}$	110.3
38	Sr	$L_{2,3}$	1940.0
		$M_{4,5}$	133.1
39	Y	$L_{2,3}$	2080.0
		$M_{4,5}$	157.4
40	Zr	$L_{2,3}$	2222.0
		$M_{4,5}$	180.0
41	Nb	$L_{2,3}$	2370.0
		$M_{4,5}$	204.6
42	Mo	$L_{2,3}$	2520.0
42	Mo	$M_{4,5}$	227.0
44	Ru	$M_{4,5}$	279.4
45	Rh	$M_{4,5}$	307.0
46	Pd	$M_{4,5}$	334.7
47	Ag	$M_{4,5}$	366.7

续表 2-8

Z	元素	边	能量
48	Cd	$M_{4,5}$	403.7
49	In	$M_{4,5}$	443.1
50	Sn	$M_{4,5}$	484.8
51	Sb	$M_{4,5}$	527.0
52	Te	$M_{4,5}$	577.0
53	I	$M_{4,5}$	619.0
54	Xe	$M_{4,5}$	672.0
55	Cs	$M_{4,5}$	725.0
56	Ba	$M_{4,5}$	781.0
57	La	$M_{4,5}$	832.0
58	Ce	$M_{4,5}$	883.0
59	Pr	$M_{4,5}$	931.0
60	Nd	$M_{4,5}$	978.0
62	Sm	$M_{4,5}$	1080.0
63	Eu	$M_{4,5}$	1131.0
64	Gd	$M_{4,5}$	1185.0
65	Tb	$M_{4,5}$	1241.0
66	Dy	$M_{4,5}$	1295.0
67	Ho	$M_{4,5}$	1351.0
68	Er	$M_{4,5}$	1409.0
69	Tm	$M_{4,5}$	1468.0
70	Yb	$M_{4,5}$	1528.0
71	Lu	$M_{4,5}$	1588.0
72	Hf	$M_{4,5}$	1662.0
73	Ta	$M_{4,5}$	1735.0
74	W	$M_{4,5}$	1809.0
75	Re	$M_{4,5}$	1883.0
76	Os	$M_{4,5}$	1960.0
77	Ir	$M_{4,5}$	2040.0
78	Pt	$M_{4,5}$	2122.0
79	Au	$M_{4,5}$	2206.0

续表 2-8

Z	元素	边	能量
80	Hg	$M_{4,5}$	2295.0
81	Tl	$M_{4,5}$	2389.0
82	Pb	$M_{4,5}$	2484.0
83	Bi	$M_{4,5}$	2580.0
90	Th	$N_{6,7}$	335.2
		$O_{4,5}$	87.9
92	U	$N_{6,7}$	380.9
		$O_{4,5}$	96.3

图 2-33 预测的峰形状和表 2-2 中起点能量受样品原子的局部化学环境影响很大。当用理想的类似氢的边形状(图 2-33)与真正的 B 和 N 的 K 边形状(图 2-32)对比时，这种影响就很明显了。除了形状变化以外，由于化学因素的影响使能量位移了约 −2eV 到 +7eV。边形状和能量对化学状态的强依赖性，使得能把 EELS 谱线编辑成手册。如 Ahn、Krivanek(1983)和 Zaluzec(1987)展示了许多元素在不同状态下 EELS 边的预期结果。这些手册中的谱线像"指纹"一样帮助我们识别元素和化合物。类似于谱线数据库的结果如图 2-34 和图 2-35 所示。图 2-34(a)给出过渡族元素扣除背景后的 $L_{2,3}$边。L_2 与 L_3 之比是元素的一个特征。图 2-33 中预测的峰的形状直到 Ge 才出现。图 2-34(b)是从 Y 到 Ag 的 $M_{4,5}$峰，可看到预测的延迟发作的峰形。图 2-34(c)是扣除背景之前的 Mo $M_{4,5}$峰。与 $M_{4,5}$峰相关的延迟发作和长尾巴是分析中的一个问题。

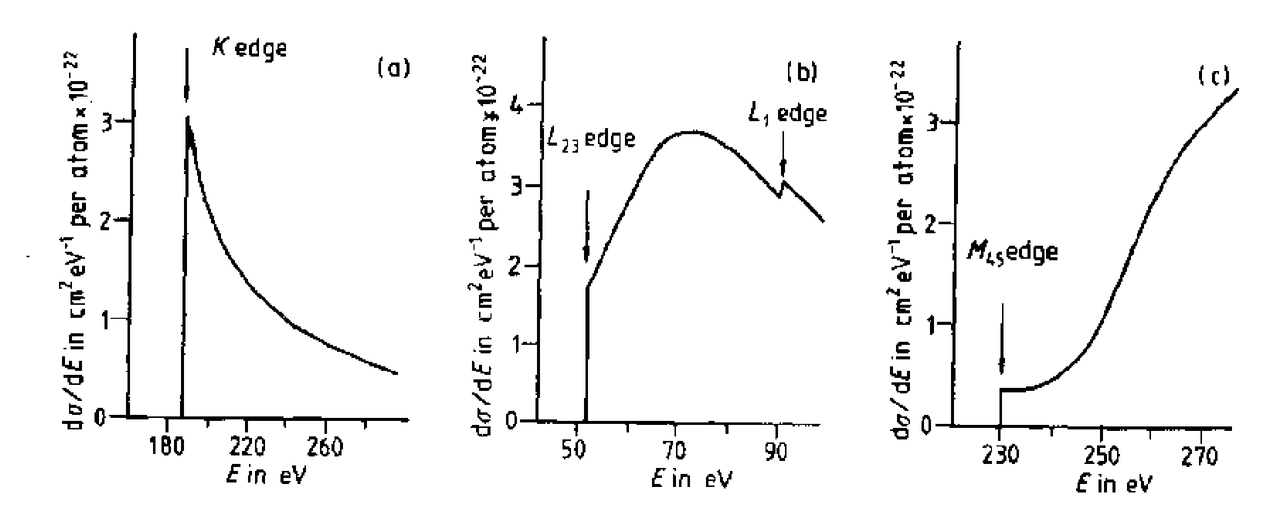


图 2-33 各种元素扣除背景之后 EELS 谱预期的边形状。显示了模拟边形状：(a)B K 边；(b)Mg L 边；(c)Mo M 边

• p. 201 •

图 2-35 说明峰形状的改变与化学状态有关。图 2-35(a)是硼在 BN 中的 K 边(参看图 2-31，2-32)和在纯元素 B 中的 K 边的比较。图 2-35(b)是三种形式的碳的 K 边比较。图 2-35(c)是元素 Si 和 SiO_2 中 Si $L_{2,3}$边的比较。这些峰形上较大的变化，如在 Si 中所见到

的，是化合物鉴定的有用工具，也是 EELS 谱定量分析中复杂的因素。

• p. 203 •

如前所述，EELS 谱峰尾巴上的广延精细结构是元素分析的另一重要工具。用类似于处理 EXAFS X 射线峰的方法，对广延精细结构进行分析，能够得到有关局部化学环境的详细信息。关于这种技术的叙述请参看 Isaacson 和 Johnson(1975)或 Egerton(1986)的文章。

2.5.3 EELS 谱的定量

EELS 谱的定量方法类似于 EDS 谱：背景的模拟和扣除；重叠峰的剥离；峰强度的计算和运用分析表达式把峰强度转换为成分。然而 EELS 谱的性质导致某些特殊的过程。我们将在图 2-36 中用 BN 的 EELS 谱说明定量过程。

• p. 205 •

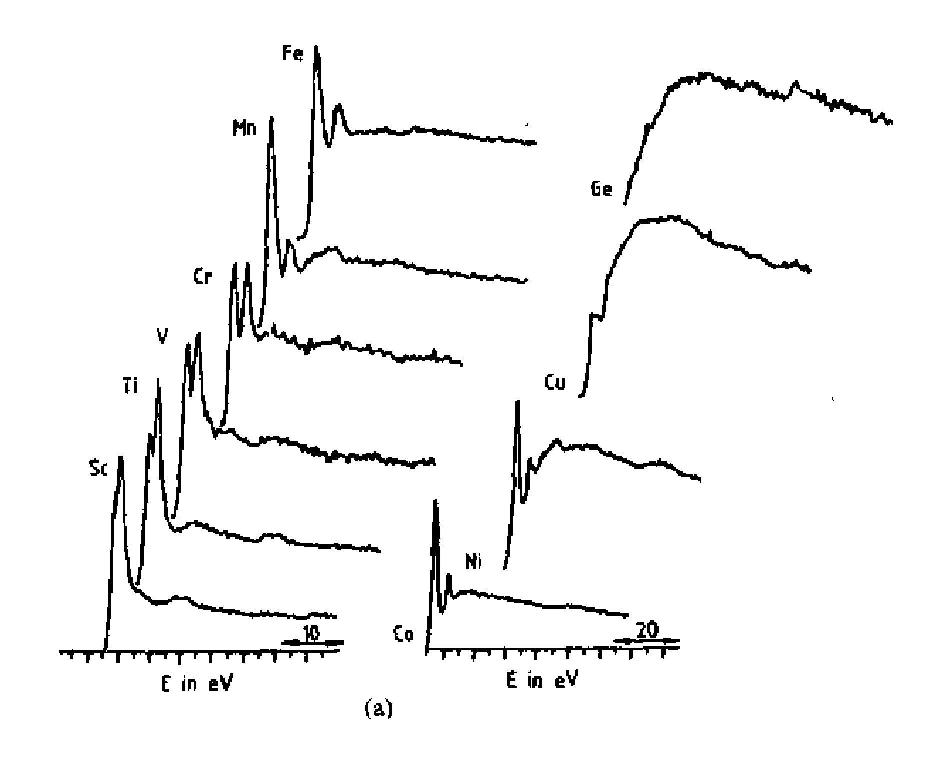
背景的扣除和重叠峰的剥离在 EELS 定量中是一个特殊的问题。背景不是平坦的，而是随能量损失迅速减小的，因此必须仔细地模拟。曾找到三种经验模型用于 EELS 背景工作上，即：

(1) $I=Ae^{-r}$拟合；

(2) $I=Ax^{-2}+Bx^{-1}+C$ 多项式拟合；

(3) $I=Ax+B$ 对数多项式拟合。

供 EELS 谱收集和显示的软件能够选择峰前沿的背景区并用这些表达式进行拟合[图 2-36(a)]、一旦获得最好的拟合就可外推到峰的正下方[图 2-36(b)]和扣除背景[用 2-36(c)]。相同的过程可应用到随后的各峰。然而，如图 2-36(c)所示，即使分隔很开的峰，如 B(188eV)和 N(401eV)，N 峰的结构仍位于 B 峰的尾巴上。因此，为了提取真正 N 的强度，必须对 B 尾巴进行第二次背景扣除[图 2-36(d)]。对于间距较密的峰或展得较宽的边，如



(a)

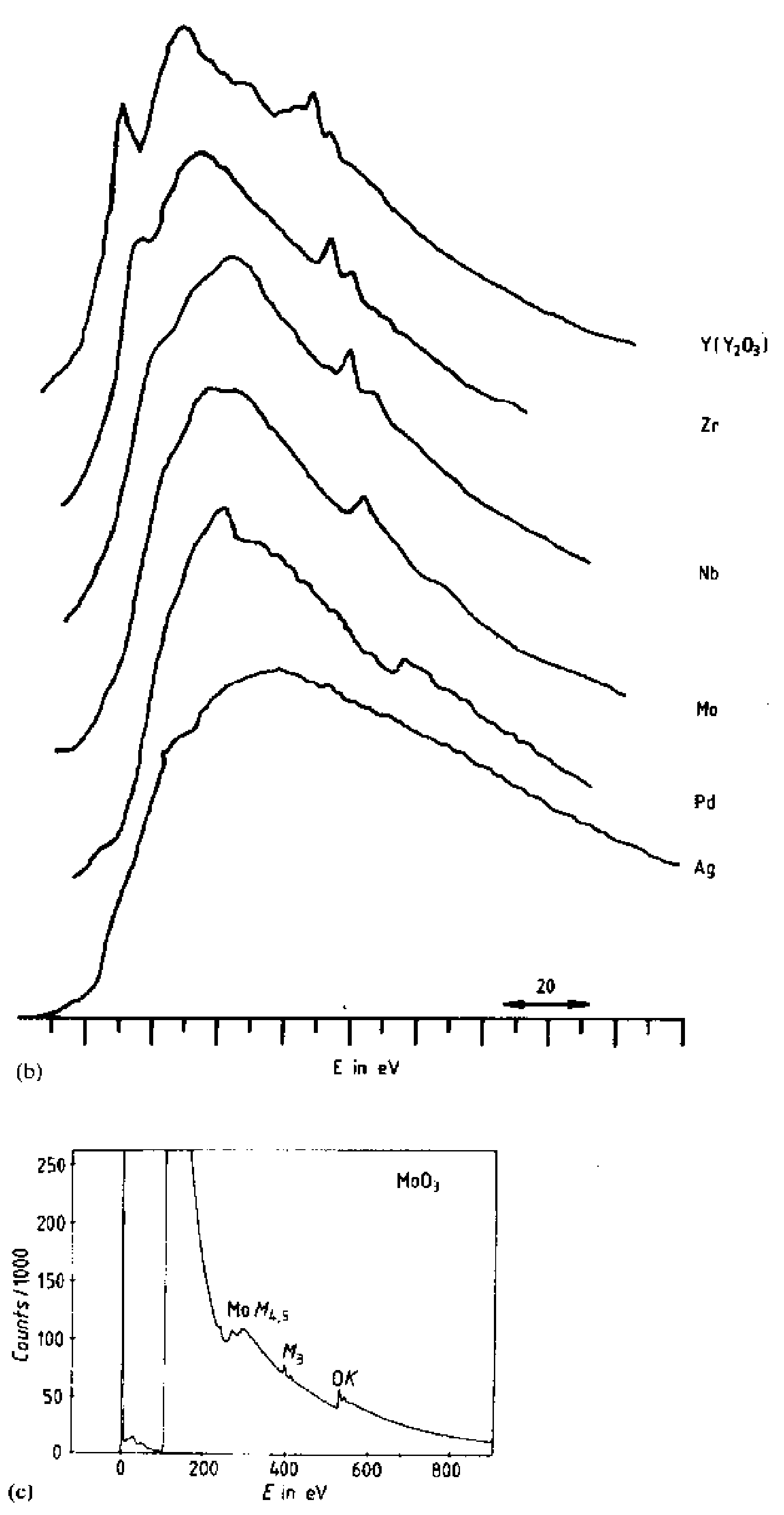
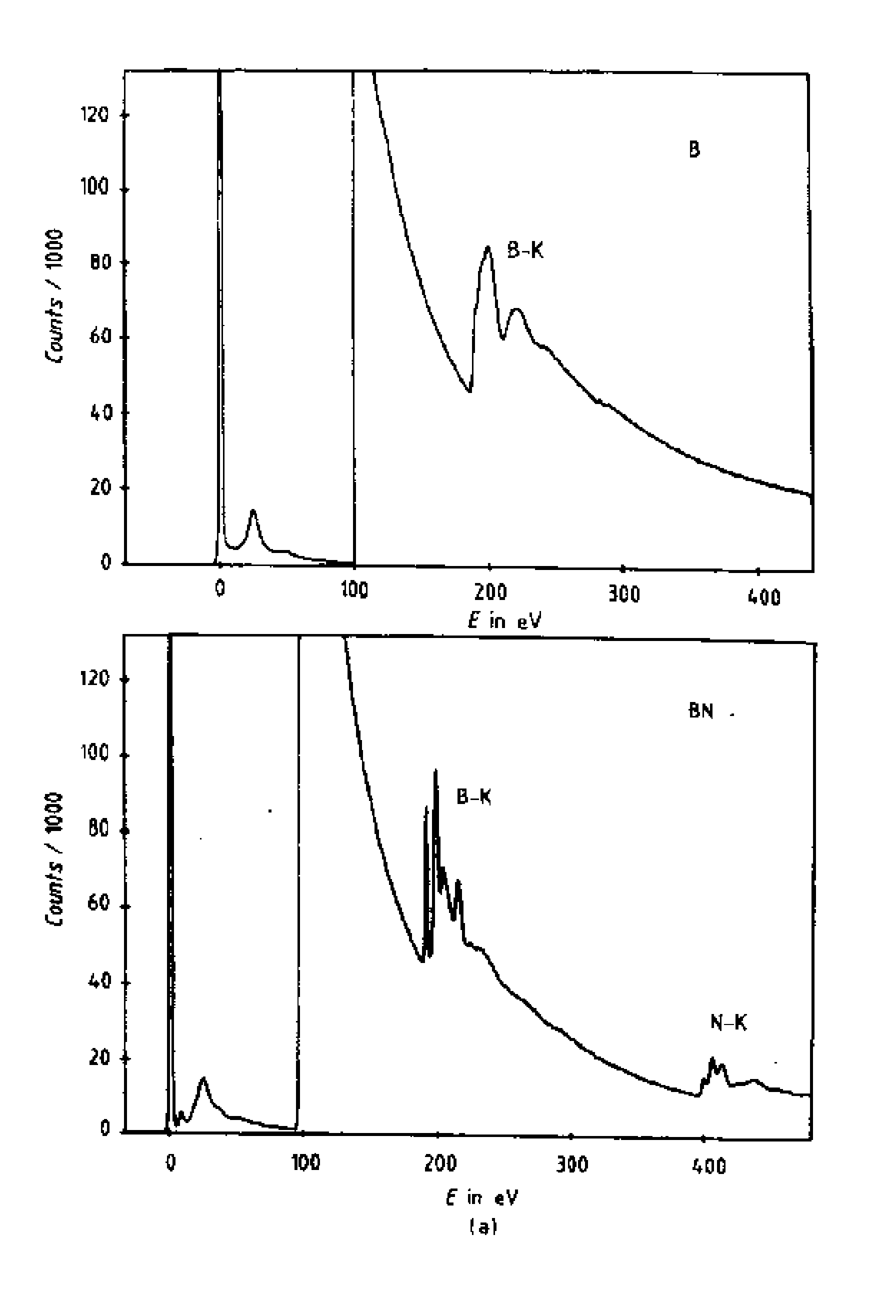
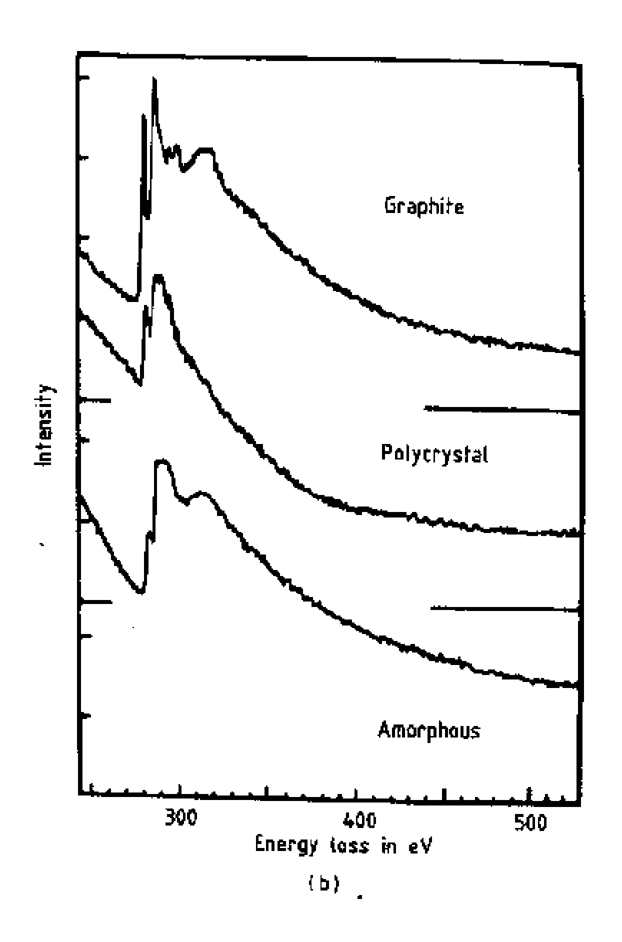


图 2-34　边形对比:扣除背景后:(a)$L_{2,3}$和(b)$M_{4,5}$边;(c)未扣除背景 Mo $M_{4,5}$边(Ahn 和 Krivanek,1983)



B
B-K
BN
B-K
N-K
Counts / 1000
0
20
40
60
80
100
120
0
100
200
300
400
E in eV

(a)



Graphite
Polycrystal
Amorphous
Intensity
300
400
500
Energy loss in eV

(b)

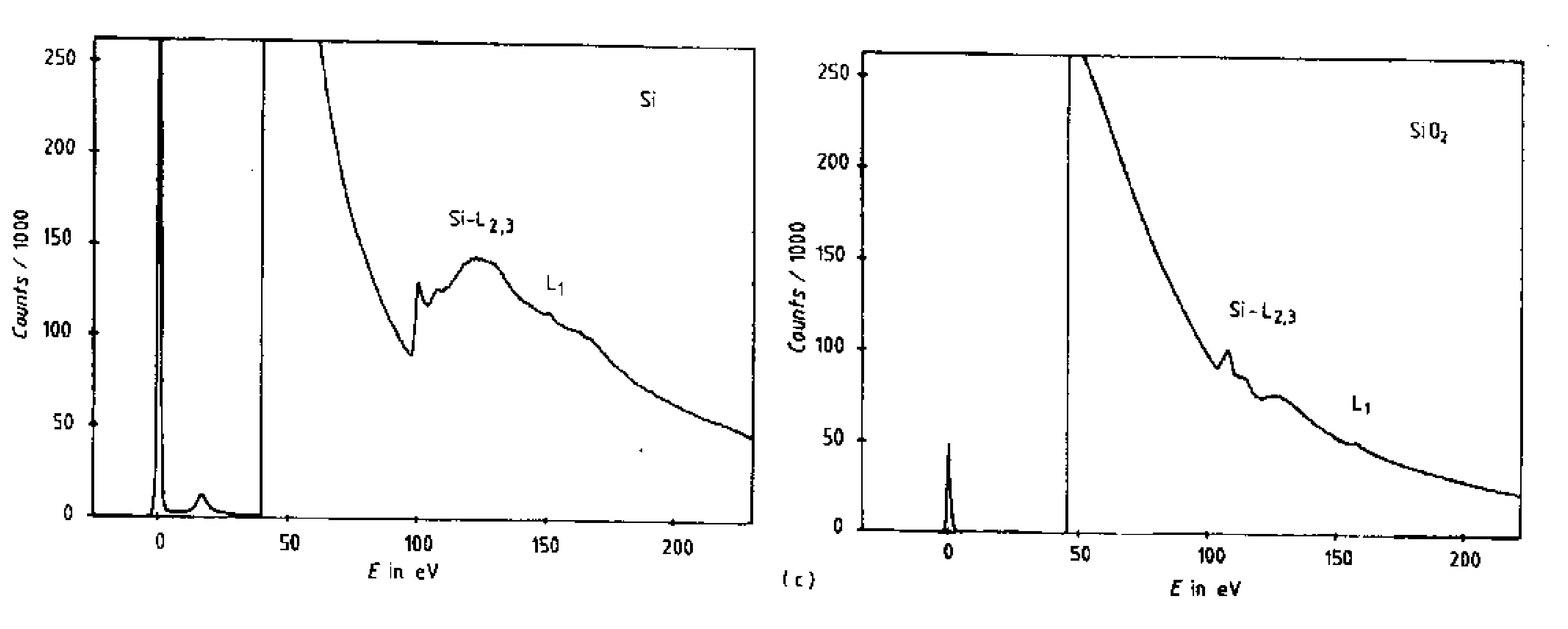
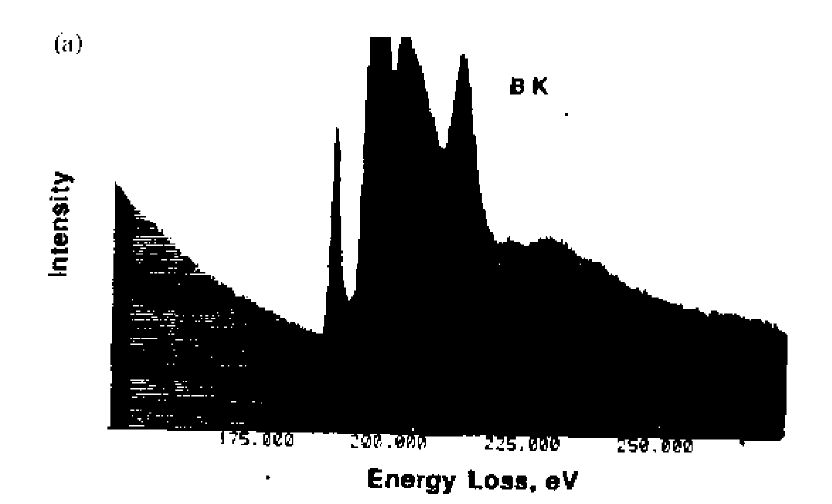
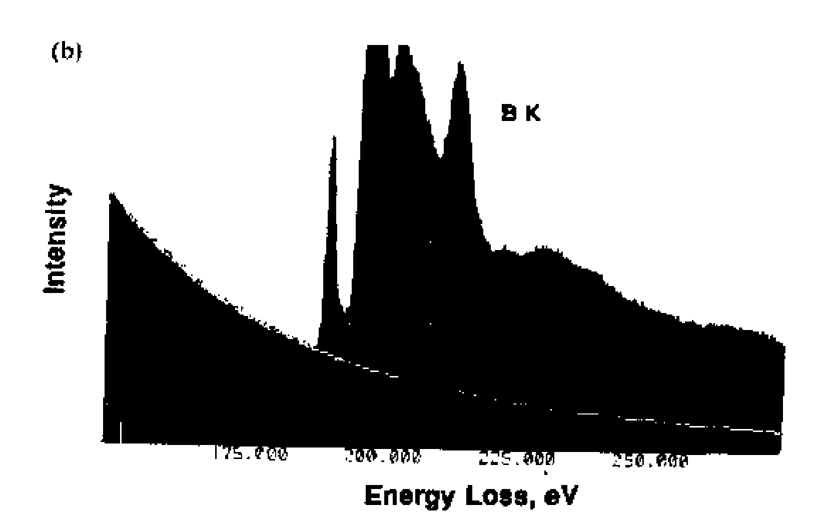
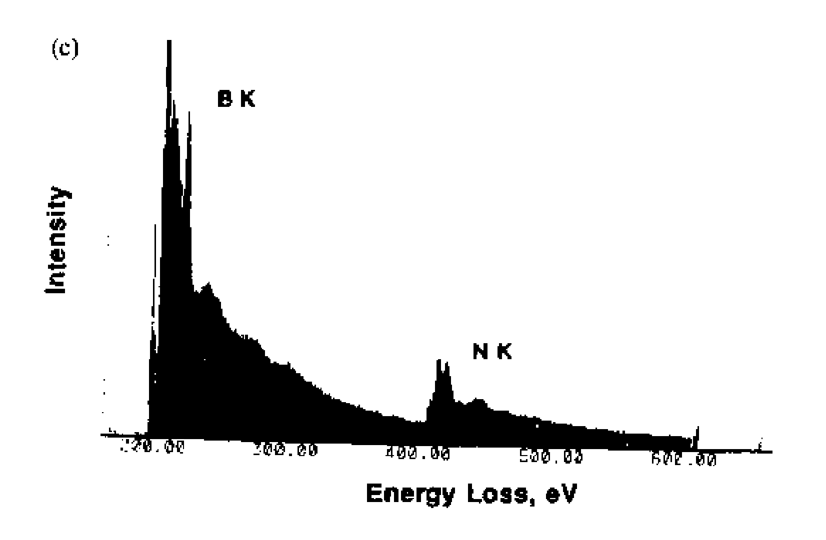


图 2-35　相同元素在不同材料中峰形对照。(a)B 在纯 B 与 BN 中(Ahn 和 Krivanek,1983);(b)C 在三种不同形式中(*K* 壳层电离损失谱),(Ichinokawa,1982);(c)Si 在纯 Si 与 SiO_2 中(Ahn 和 Krivanek,1983)


(a)
B K
Intensity
175.000
200.000
225.000
250.000
Energy Loss, eV


(b)
B K
Intensity
175.000
200.000
225.000
250.000
Energy Loss, eV


(c)
B K
N K
Intensity
200.00
400.00
500.00
600.00
Energy Loss, eV

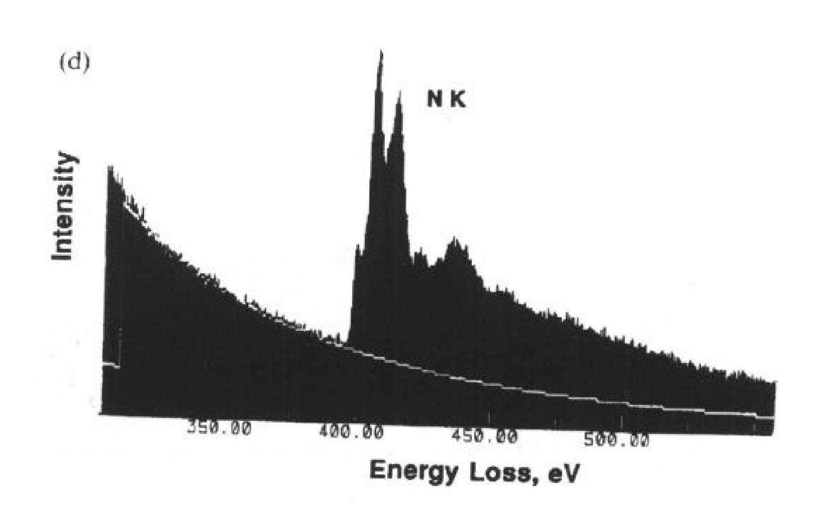


图 2-36　EELS 谱中背景扣除法(a)选择峰前沿的背景区域;(b)背景用表达式拟合并外推到峰的正下方;(c)第一次扣除背景之后的谱;(d)用相似的方法除去 N 峰下方的 B 尾巴结构

$M_{4,5}$边,峰的分离是个特殊问题。是准确定量的限制因素。因为这些峰不能简单地模拟,剥离取决于可分辨出两个峰的能力。

扣除背景之后,可在一个特定的能量窗口 Δ 中计算峰的强度。这个窗口是从峰起点扩展到某个较高的能量损失。Δ 典型值是 50eV。有两种定量的方法如图 2-37(Egerton,1978)所示。图 2-37(a)展示一个"绝对"法。此法中边强度除以相同尺寸的包含零损失峰和低能损失区的窗口强度。此法用于计算相应的特征峰的原子数目,这时

$$N = I_K/(I_{0\Delta}\sigma_K) \tag{2-19}$$

式中,N 是原子数目,I_K 是窗口宽度 Δ 的 K 边强度,$I_{0\Delta}$是从 0 eV 到 ΔeV 的窗口强度,σ_K 是对 K 壳层激发的电离截面,它是谱仪收集角 β_0 和 Δ 的函数。用 Egerton(1979)编制的 SIGMAK 或 SIGMAL 程序能够模拟和计算 K 和 L 激发的电离截面。

第二种方法更广泛的用于谱线中存在不止一种原子类型的情况。这时是用元素 A 和 B 比例的方法

$$N_A/N_B = (I_{AK}/I_{BK})(\sigma_{BK}/\sigma_{AK}) \tag{2-20}$$

式中,N,I 和 σ 对元素 A 和 B 其含义与(2-19)式中相同。

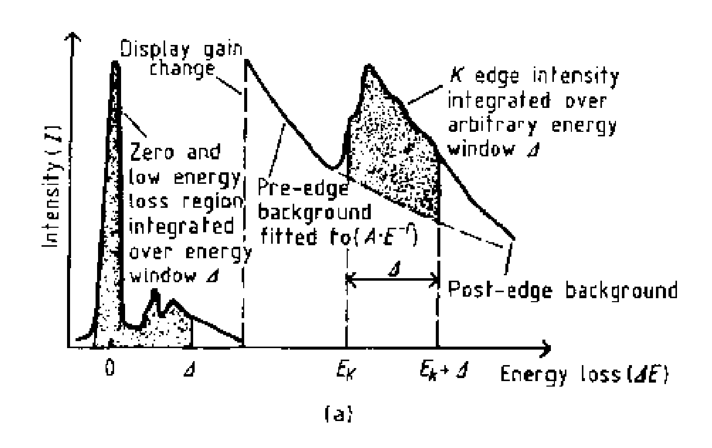
2.5.4　EELS 分析的限制

我们已考虑了 EELS 分析的许多性质,讨论了高的收集效率和相当直观的定量过程。这些都使得这种技术具有极大的吸引力。现在我们将考虑某些限制这一应用的参数。

• p.·206 •

2.5.4.1　样品厚度

样品厚度可能是 EELS 分析最大的限制。随着样品厚度的增加,电子受到非弹性散射的可能性也增加,因而贡献到背景而不是峰值的电子就增加了。因此 EELS 分析要求样品厚度小于非弹性散射平均自由程(电子在散射过程间走的距离)。平均自由程 λ 依赖于几个参数,最重要的是散射截面。一般给出如下:



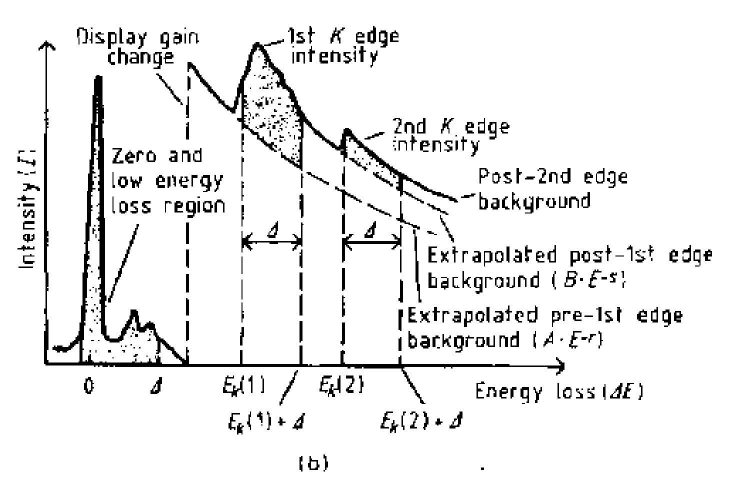


图 2-37 定量方法图解说明(a)用窗口宽度为 Δ 的零损失峰和元素损失峰的绝对法;(b)用窗口宽度为 Δ 的两个元素峰强度比的方法(Williams,1984)

$$\lambda = A/(N_0 \rho Q) \qquad (2\text{-}21)$$

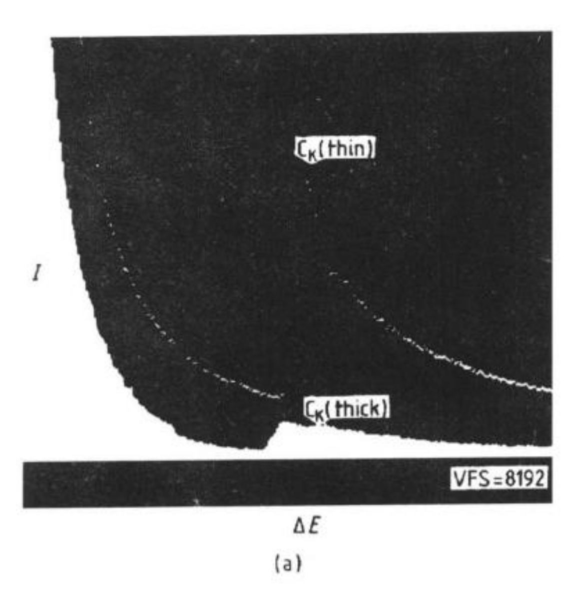
式中,A 和 ρ 是原子量和样品密度,N_0 是阿伏伽德罗常量,Q 是非弹性散射截面。Q 通常与原子序数成正比,与加速电压和边能量成反比。因此 λ 和 EELS 分析中所用的样品厚度与原子序数成反比,与加速电压成正比。对于中等原子序数材料和 100kV 的电子,平均自由程是 50—100nm。它严格约束了 EELS 分析中样品的厚度。而且,许多样品厚度是不均匀的,含有颗粒和第二相时常在制样时阻碍样品减薄使样品很厚。

· p. 207 ·

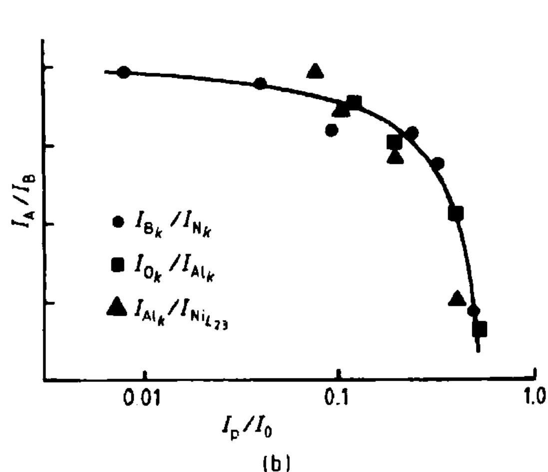
样品厚度影响的一个例子示于图 2-38 中。图 2-38(a)显示碳 K 边随膜厚的变化。膜厚度增加,峰强度减小。当然这将对定量分析有破坏性的影响。图 2-38b 给出厚度对各种样品中成对元素峰强度比的影响。这个比值随厚度迅速改变,因此使应用(2-20)式定量失效。图中的厚度是通过用等离子损失峰强度(I_p)与零损失峰强度(I_0)之比来衡量的。如以前曾说过的这是一个有用的内部厚度测量。对 EELS 分析 I_p 必须大于 $0.1I_0$,这符合接近非弹性散射平均自由程的最大厚度。

理想的 EELS 分析样品必须是均匀的薄而且厚度小于 100nm。值得注意的是 EELS 的样品厚度与 EDS 的样品相反,在 EDS 中随着样品厚度增加,相关的计数也增加,从而

使元素的灵敏度增加。EELS 中解决厚度问题的主要办法是增加显微镜的加速电压。显微镜工作在 300 或 400kV 时能够产生 EELS 谱的样品厚度比在 100kV 下成比例的增加。



(a)



(b)

图 2-38 膜厚对 EELS 谱的影响。(a)碳膜对 C 峰的影响。峰形状和峰/背比改变(Williams,1984)。(b)作为厚度函数的成对元素强度比(I_A/I_B)的改变。厚度是以等离子峰强度与零损失峰强度之比(I_P/I_0)来表示(Zaluzec,1984)

2.5.4.2 定量的误差

EELS 分析的第二个限制是定量分析值的误差。我们已经讨论过背景扣除、峰重叠和厚度等对峰强度的影响问题。另外,与 SIGMAK 和 SIGMAL 计算有关的大的截面误差。这些模拟误差一般大约为±25%,这导致定量也有这么大的误差。

• p. 208 •

近年来在解决背景、峰重叠、定量等问题方面取得一些有效的进展。特别是在最小检测质量方面成果最显著。现代分析系统用第一和第二谱线差以及位移平均技术,把重叠在大背景上的小峰显露出来。这些技术与并联记录系统配合取得了很大成功。使目前的技术发展水平接近理论预测的定性分析的最小检测极限。

2.5.4.3 稳定度的限制

过去,样品和显微镜的稳定度是 EELS 分析的主要限制。用串联记录系统时,分析时间要 100s 或更长,许多因素参与到谱的收集中。分析期间可能出现谱仪或样品的漂移,尤其是使用小电子束进行高空间分辨率分析期间,可能出现样品污染和碳沉积。因为 EELS 需要很薄的样品,又对轻元素十分敏感,薄的碳层在谱线中也是明显可见的。分析期间还可能出现样品的质量损耗。幸运的是,所有这些问题都被并联记录系统解决了。事实上,如以前曾说过的,现在并联记录的速度是 EELS 超过 EDS 的一个显著优点。任何的样品变化都能用并联 EELS 谱进行动态观察。

2.6 会聚束电子衍射(CBED)

在分析电子显微镜中获得信息的最后一个模式是会聚束电子衍射(CBED)。CBED 由聚焦的小电子束照射到样品上,并记录电子衍射图。这种电子衍射过程和衍射图形的物理

和几何学，与第一章中描述的普通选区电子衍射(SAED)基本相同。在SAED中，使用一个小光阑限制欲作衍射的区域。SAED的最小区域是受两个因素限制的：透镜像差和光阑本身的结构。最小直径约0.2μm。CBED的优点是能获得信息的区域的最小尺寸只受电子束的尺寸限制。它能小到0.5nm。因此，CBED可允许对十分小的区域做电子衍射，成为分析晶体材料十分重要的工具。

加上空间分辨率的优势，CBED图能够包含比SAED图更多的样品信息。本节我们将考虑CBED图的形成和从这些图中获得的信息。

2.6.1 CBED图的形成

·p.209·

AEM中有多种方法形成CBED图，在Spence、Carpenter(1986)和Williams(1984)的评论中有详细的叙述。这些方法包括在样品前或后，用电磁线圈摇摆电子束和用电子探测器在阴极射线管上显示和记录衍射图。这些方法比较特殊，我们在此不再详述。这些方法的结果和静态电子束方法的结果基本相同。静态电子束方法用得更普遍，本节将加以叙述。

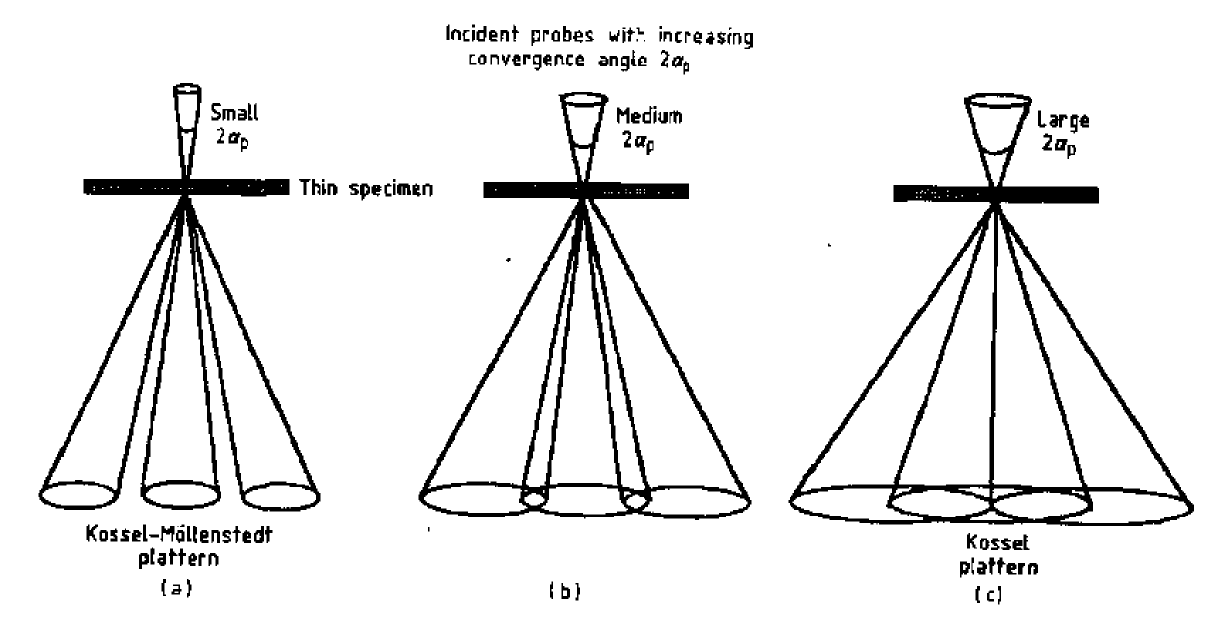


图2-39 CBED图形成示意图和束会聚度(聚光镜光阑尺寸)对盘直径的影响

图2-39表明CBED形成的方法。会聚电子束聚焦在感兴趣的区域，产生一个衍射图。它可在荧光屏上成像或用照相底片记录。因为电子束是会聚的，因而透射及衍射束是发散的。产生的衍射图是由盘组成而不是像典型的SAED图中由分散的点组成。盘的直径是入射束会聚度的函数，如图由聚光镜光阑依次控制其大小。示意的CBED图如图2-40所示。CBED图中用符号标出的ZOLZ为零阶劳厄带、类似于普通SAED图。图上还标出一阶劳厄带和二阶劳厄带环(FOLZ和SOLZ)这是CBED独有的图，随后将会叙述。入射会聚角α_p，盘直径c和衍射盘间距g之间的关系是：

$$2\alpha_p = c(2\theta_B)/g \tag{2-22}$$

式中，θ_B是与衍射点对应的衍射面的布拉格角。如同上一章电子衍射一节所述，布拉格定

律是 $\lambda=2d\sin\theta_B$。其中 λ 是电子波长；d 是衍射面间距。还有 d 与 g 的关系是 $d=\lambda L/g$，其中 L 是相机长度（样品到底片的距离）。公式（2-22）表明 α_p 与衍射盘直径之间的直接关系。在 α_p 极小（小聚光镜光阑）的极限情况下，*CBED* 图看上去类似于 *SAED* 图。

· p.210 ·

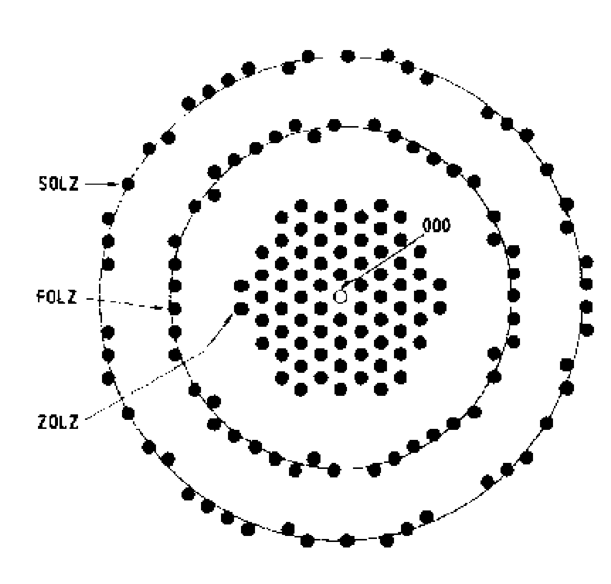


图 2-40　CBED 图，显示零阶、一阶和二阶劳厄带（ZOLZ，FOLZ 和 SOLZ）

2.6.2　CBED 图的基础

另一种描述衍射图形成的方法是通过埃瓦尔德球作图。用倒易点阵与埃瓦尔德球相截来描述衍射几何和强度。埃瓦尔德球与电子波长为 λ 的入射电子束连在一起，球半径为 $1/\lambda$。三维的倒易点阵与晶体相关联（第 1 章）。上述公式在描述 CBED 图时也是有用的且示意于图 2-41 中。球面与倒易点阵相截的点，就在电子衍射图中得到强的衍射强度（斑点）。因为球面是弯曲的和倒易点阵是三维的，故球面有可能与比通常见到的二维 SAED 图面（ZOLZ）更高层的倒易晶面相截。导致图 2-40 中的 FOLZ 和 SOLZ 环出现。用埃瓦尔德球解释 CBED 图和 SAED 图的主要差别是，由于 CBED 图每个点是一个有限直径的盘，CBED 图中的斑点显示更多的倒易空间。因此比 SAED 斑点含有更多信息。这和高空间分辨率一样是 CBED 超过 SAED 的主要优点。

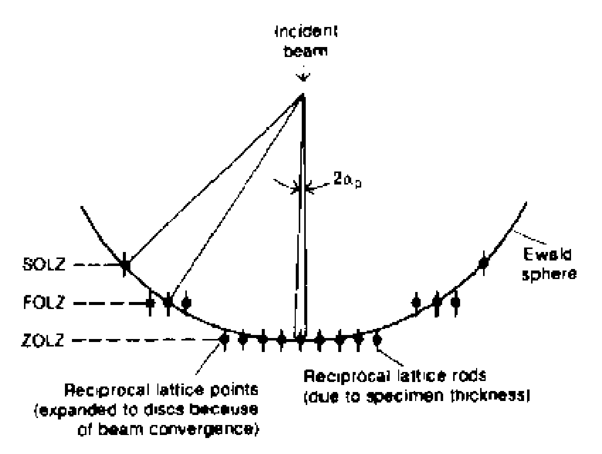


图 2-41　埃瓦尔德球作图说明在图 2-40 中 CBED 图的形成（Williams，1984）

· p.211 ·

一个典型的 CBED 图示于图 2-42，可与图 2-40 对比。这个图分成三个不同的区域，每个区域包含独有的信息。这三个区域是：透射束即 000 盘、零阶劳厄带（ZOLZ）、高阶劳厄带（HOLZ）。我们将详细叙述如下。

2.6.2.1　000 盘（透射盘）

CBED 图中每个强度盘含有晶体中弹性和非弹性散射过程产生的大量信息。因为 000 盘是衍射图的对称中心，所以盘中含有一些最容易解释的信息。图 2-43 显示从晶体材料得到的 000 盘。盘内是宽的不大规则的极小和极大值相间的圆形带。这与电子强度对电子束入射角作图的回摆曲线有关。CBED 盘中每一点对应入射束与晶体之间不同的

角度，在盘中描绘出与衍射相关的强度变化。极小值与极大值之间的间距与给定样品的膜厚度有关。

000 盘内还有一系列具有明显对称性的线。这些线与来自 HOLZ 面上的菊池线基本上是等价的，但由弹性散射引起的这些线只有在观察衍射极大盘之内可见到。基本上能用菊池线的方法标定它们。这些线的排列也能用于评价晶体的对称性和点阵常数，下面将要叙述。

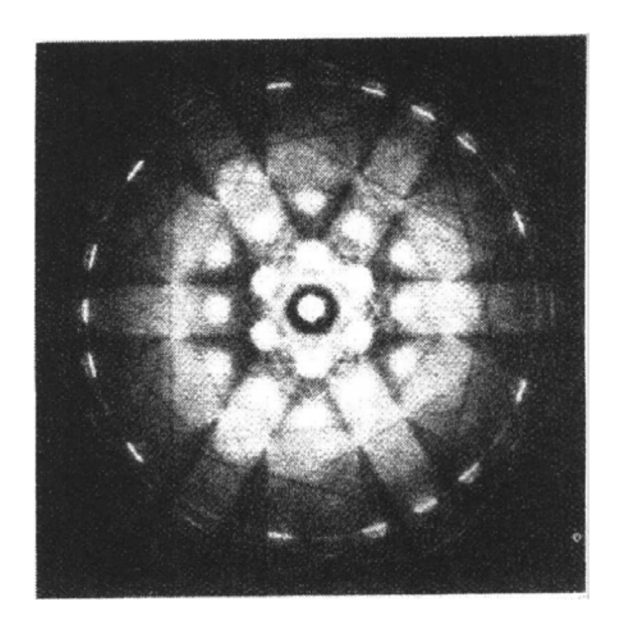


图 2-42 CBED 图的例子。Ni(f.c.c.)(111)晶带

样品中有三个重要因素控制 CBED 特征的可见度，如 HOLZ 线等。第一个因素是样品晶体的完整性。因为 HOLZ 和菊池线的特征是对电子束与样品之间严格的角度关系很敏感，所以任何缺陷导致晶面弯曲，将使这些特征模糊不清。在这点上 CBED 图比 SAED 图有个优点，因为获得衍射图的样品面积较小，因而在小范围内更可能是完整的。然而，如果电子束打在某种缺陷上则图形就会受到影响。第二个因素是样品厚度。因为 HOLZ 和菊池线是相加的现象，需要一个有限的样品厚度，才会有最大可见度。然而，在很厚的样品中的非弹性散射将使特征模糊不清。因此，观察 HOLZ 和菊池线有一个最佳的中间厚度范围。最后一个因素是电子能量的作用，HOLZ 线在较低的电压下看得更清楚，一般小于 200kV。

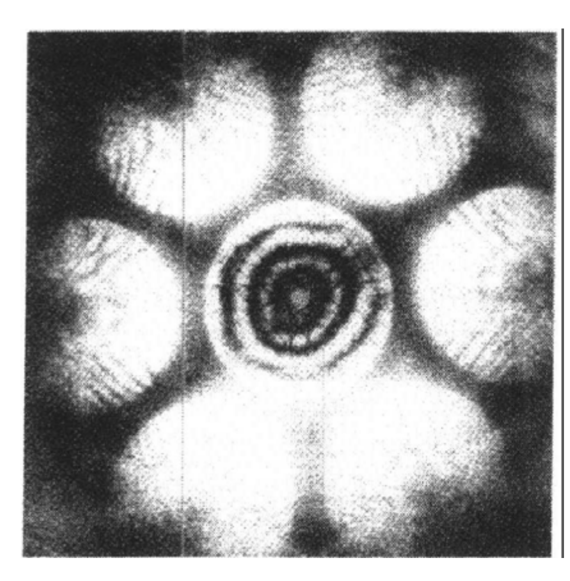


图 2-43 000 盘中 HOLZ 线的例子。Si 的 111 晶带(金刚石立方)

• p. 212 •

2.6.2.2 零阶劳厄带

在 ZOLZ 中衍射盘的排列和常规的 SAED 图是相同的。如同以前对 SAED 图的叙述一样，在这个带中的间距和角度关系可用来测定样品中原子面的间距和角度关系。于是可导出样品的晶体结构。用于 SAED 图分析中的所有公式，也可用到 ZOLZ 中的衍射点。然而，在 ZOLZ 盘内可获得在 SAED 图中没有的信息。如下面所述，这些信息能够用来测量厚度和对称性。

2.6.2.3 高阶劳厄带

HOLZ 含有常规 SAED 图中没有的许多附加信息。HOLZ 环的直径给出样品中垂直于电子束的晶面间距信息，而这样的信息在 SAED 图中只有拍摄许多不同样品倾角的衍

射图才能得到。在 CBED 图中，单张图就能给出复杂的三维信息。

HOLZ 间距分析最流行的方法示于图 2-44。在衍射图的照片上测量 HOLZ 环的直径 G_1 和 G_2，它们与沿电子束方向间距 H_1 和 H_2 的关系如(Steeds，1979)

$$G_x = [2H_x/(\lambda L)]^{1/2} \quad (2\text{-}23)$$

H 的值与单胞常数有关可用 Raghavan 等(1984)的方法得到。

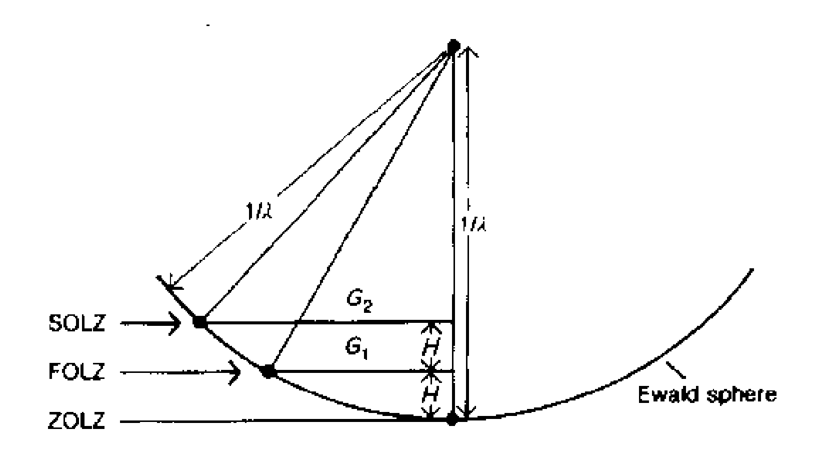


图 2-44　从 FOLZ 和 SOLZ 的直径获得电子束方向的点阵间距的测量方法(Steeds，1979)

HOLZ 图第二个应用是测定晶体对称性。HOLZ 环中强度极大值的排列对真正的对称性提供一个重要的线索，将叙述如下。

2.6.3 CBED 图中获得的专门信息

本节我们将叙述从 CBED 图获得的三个关键参数：总的晶体对称性、晶格常数、膜厚度。

2.6.3.1 三维晶体对称性

• p. 213 •

从 CBED 图中获得晶体对称性信息最普通的方法，包括检测 000 盘中 HOLZ 线；ZOLZ 斑点；HOLZ 环等的对称性。Gjonnes 和 Moody(1965)，Goodman 和 Lempfuhl(1968)，Buxton 等(1976)和 Steeds(1979)给出了这种技术发展较完整的论述。在这个方法中应用了 Buxton(1976)给出的表 2-9 和表 2-10。在表 2-9 中，测定了 000 盘(明场)的对称性和全图(ZOLZ 加 HOLZ)的对称性，用来确定衍射群。非单值性可用对中暗场像的盘的对称性来解决。"一般"是指一个不处在任何主要对称元素上的 *hkl* 盘。"特殊"是对应处于主要对称元素(如镜面)上的盘。$\pm G$ 列指一对 $\pm g$ 反射中找到的对称性。当衍射群找到之后，就能用表 2-10 从衍射群中找到相应的晶体点群。

• p. 214 •

由点群的知识及测定 *CBED* 图中的"动力学消光"就能确定晶体的空间群(Steeds 等，1978)。在 *CBED* 盘中，动力学消光时常以暗线的形式显示出来，能够用来测定是否存在螺旋轴或滑移面。空间群是从点群联合这些附加的对称元素导出的。

读者可参考几篇应用 *CBED* 图确定晶体对称性的评论文章，如 Steeds 和 Evans

(1980);Steeds(1979)和 Williams(1984)。

· p. 215 ·

表 2-9 CBED 图对称性与衍射群之间的关系(Buxton 等,1976)

衍射群	明场	全图	暗场		±G		投影衍射群
			一般	特殊	一般	特殊	
1	1	1	1	none	1	none	1_R
1_R	2	1	2	none	1	none	
2	2	2	1	none	2	none	21_R
2_R	1	1	1	none	2_R	none	
21_R	2	2	2	none	21_R	none	
m_R	m	1	1	m	1	m_R	$m1_R$
m	m	m	1	m	1	m	
$m1_R$	2mm	m	2	2mm	1	$m1_R$	
$2m_Rm_R$	2mm	2	1	m	2	—	$2mm1_R$
2mm	2mm	2mm	1	m	2	—	
2_Rmm_R	m	m	1	m	2_R	—	
$2mm1_R$	2mm	2mm	2	2mm	21_R	—	
4	4	4	1	none	2	none	41_R
4_R	4	2	1	none	2	none	
41_R	4	4	2	none	21_R	none	
$4m_Rm_R$	4mm	4	1	m	2	—	$4mm1_R$
4mm	4mm	4mm	1	m	2	—	
4_Rmm_R	4mm	2mm	1	m	2	—	
$4mm1_R$	4mm	4mm	2	2mm	21_R	—	
3	3	3	1	none	1	none	31_R
31_R	6	3	2	none	1	none	
$3m_R$	3m	3	1	m	1	m_R	$3m1_R$
3m	3m	3m	1	m	1	m	
$3m1_R$	6mm	3m	2	2mm	1	$m1_R$	
6	6	6	1	none	2	none	61_R
6_R	3	3	1	none	2_R	none	
61_R	6	6	2	none	21_R	none	
$6m_Rm_R$	6mm	6	1	m	2	—	$6mm1_R$
6mm	6mm	6mm	1	m	2	—	
6_Rmm_R	3m	3m	1	m	2_R	—	
$6mm1_R$	6mm	6mm	2	2mm	21_R	—	

2.6.3.2 点阵参数测定

CBED 图的第二个专门应用是准确测量小区域的点阵参数。一般的 SAED 图和 CBED 图的 ZOLZ 中的点间距,仅给出一个低精度的样品点阵参数。准确度大约 ±0.005nm,与 X 射线衍射的准确度约 0.0001nm 相比这是很低的。然而,应用 CBED 图中000盘内的HOLZ线,就能得到接近X射线衍射准确度的点阵参数。这是因为HOLZ线

表 2-10　衍射群与晶体点群之间的关系(Buxton 等,1976)

衍射群	衍射群与晶体点群的关系																														
$6mm1_R$																										×					
$3m1_R$																									×						
$6mm$																								×							
$6m_Rm_R$																							×								
61_R																						×									
31_R																					×										
6																				×											
6_Rmm_R																			×												×
$3m$																		×												×	
$3m_R$																	×												×		
6_R																×												×			
3															×												×				
$4mm1_R$														×																	×
4_Rmm_R													×																	×	
$4mm$												×																			
$4m_Rm_R$											×																		×		
41_R										×																					
4_R									×																						
4								×																							
$2mm1_R$							×							×												×		×			×
2_Rmm_R					×			×			×				×					×			×				×		×			×
$2mm$						×																			×						
$2m_Rm_R$						×						×		×										×				×		×		
$m1_R$							×						×	×											×	×					×	
m				×			×						×	×					×			×			×	×					×	
m_R			×			×	×		×	×		×	×	×				×			×			×	×	×		×		×	×	
21_R					×															×												
2_R		×			×			×			×				×		×			×			×				×		×			×
2			×															×														
1_R				×															×													
1	×		×	×		×	×		×	×		×	×	×		×		×	×		×	×		×	×	×		×		×	×	
点群	1	$\bar{1}$	2	m	2/m	222	mm2	mmm	4	$\bar{4}$	4/m	422	4mm	$\bar{4}2m$	4/mmm	3	$\bar{3}$	32	3m	$\bar{3}m$	6	$\bar{6}$	6/m	622	6mm	$\bar{6}m2$	6/mmm	23	m3	432	$\bar{4}3m$	m3m

的位置是点阵参数及加速电压的极敏感的函数。这个技术需要对 000 盘中存在的 HOLZ 线指标化并作模拟。这可通过许多可用的软件来完成(参看 Williams 对这些技术的评论,1984)。然后把这个模拟图与实验图对比,如图 2-45 所示。图中多边形的尺寸变化是图形匹配最敏感的方法。

• p. 216 •

从样品上极小的区域能够获得准确的点阵参数信息,使这个方法具有极大的优势。然而,它受到许多限制,如需要知道加速电压十分准确的值,需要非常仔细地设置实验条件保证可重复性。因而,这个技术更适合于观察点阵参数的变化,如像在单个样品中靠近缺陷附近的变化,结果也能受到样品中不完整性的影响。

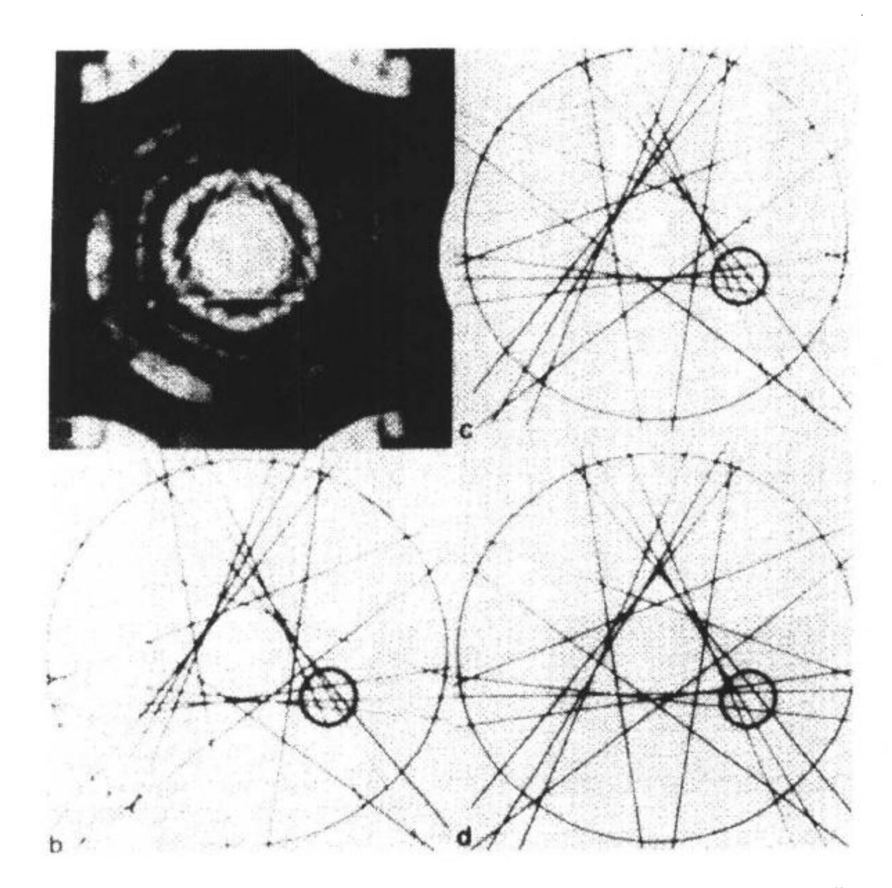


图 2-45 从 HOLZ 线测量点阵参数的计算例子。(a)f.c.c.,(111)晶带,Udimet720 的实验图。(b)—(d)对(a)进行的匹配模拟图。相应的点阵参数为:(b)0.355nm;(c)0.3556nm;(d)0.356nm。最佳的匹配是(c)(Ecob 等,1981)

2.6.3.3 膜厚度测定

· p. 217 ·

在 CBED 图中获得的最后一个量是分析点局部的膜厚度。这个量对缺陷或第二相的体积份额的定量测量是有用的,对 X 射线谱中吸收校正也是需要的(见 2.2.2)。膜厚度测定的方法最初由 Kelly 等(1975)发展起来。在这个方法中,倾斜样品直到在 CBED 图中仅有一个强衍射盘,这时在衍射束中能看到条纹。极大和极小值是由于会聚束与样品之间入射角的变化,图解说明如图 2-46。以前说过,CBED 盘基本上是个回摆曲线图。在图 2-46 中,电子束中平行于光轴的电子与衍射面成布拉格角 θ_B,但其余的电子则与此角偏离某些量。这个偏离在图 2-46 中被描述为偏离参数 s。Kelly 等指出,中心极值(极大或极小)与相继的每个极小之间的距离 $\Delta\theta_i$ 与 s_i 的关系是

$$s_i = (\lambda/d^2)\Delta\theta_i/(2\theta_B) \tag{2-24}$$

式中,d 是衍射面间距,因而,每个 CBED 图给出几个 s_i 值。它与膜厚度 t 的关系是

$$(s_i/n_i)^2 + (1/n_i^2)(1/\xi_g^2) = (1/t)^2 \tag{2-25}$$

式中,n_i 是一个整数;ξ_g 是消光距离。于是画出 $(s_i/n_i)^2$ 对 $(1/n_i)^2$ 图,得到一个斜率 $(1/\xi_g^2)$ 和 y 轴截距 $(1/t)^2$。在这个方法中用单个 CBED 图就能测定膜厚度。

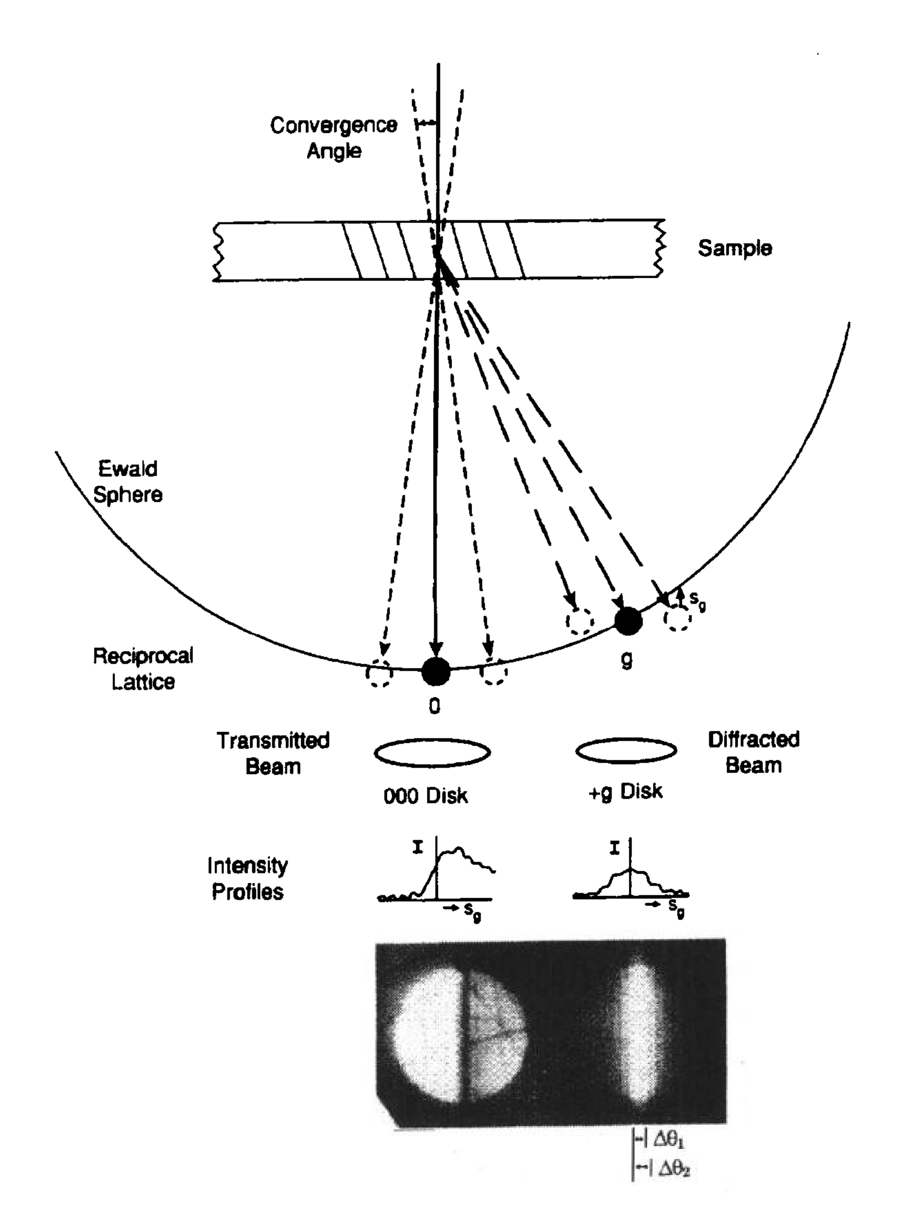


图 2-46 用衍射盘中条纹区进行厚度测量的示意图和图例。图中“s”是布拉格条件的偏离参数，$\Delta\theta_i$ 是从中央最大到每个最小的距离

这种膜厚度测量法给出的准确度约±3%(Allen 和 Hall，1982)，比其它的方法准确很多。它的主要限制是适用的厚度范围受条纹可见度的限制，用薄的样品给出的条纹太少，用厚样品又嫌条纹太密。这是高原子序数材料的一个特殊问题(Allen，1981)。

2.7 结　　语

在本章中，我们努力展示出分析电子显微镜作为材料科学家的分析工具的能力和多种性能。很清楚地看到，在具有空间分辨率为 0.2—10nm 范围的 AEM 中，能够获得有关样品的结构、化学和晶体学的庞大信息。现在，关于改进电子源、透镜、探测器、记录方法、数据的计算机模拟及处理等工作仍在继续进行。这些进展将最终导致在 AEM 中，对材料进行原子尺度的成像和显微分析的目标定会达到。

2.8 参 考 文 献

Ahn, C. C., Krivanek, O. L. (1983), *EELS Atlas*. Warrendale, Pennsylvania: Gatan Inc.

Allen, S. M. (1981), *Phil. Mag. A 43*, 325.

Allen, S. M., Hall, E. L. (1982), *Phil. Mag. A 46*, 243.

Batson, P. E. (1985), *SEM 1985-Vol. 1*. Chicago: SEM Inc., p. 15.

Baumann, S. F., Williams, D. B. (1981), *J. Micros. 123*, 299.

Bethe, H. A. (1933), *Handbook of Physics, Vol. 24*. Berlin: Springer, p. 273.

Booker, G. R., Joy, D. C., Spencer, J. P., Graf von Harrach, J., Thompson, M. N. (1974), *SEM 1974, Vol. 1*. Chicago: IITRI, p. 225.

Bourdillon, A. J. (1982), *Microbeam Analysis 1982*. San Francisco: San Francisco Press, p. 84.

Bourdillon, A. J., Self, P. G., Stobbs, W. M. (1981), *Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution*. London: The Metals Society, p. 147.

Brown, L. M. (1977), *Developments in Electron Microscopy and Analysis*. Bristol and London: The Institute of Physics, p. 141.

Buxton, B. F., Eades, J. A., Steeds, J. W., Rackham, G. M. (1976), *Phil. Trans. Royal Soc. 281*, 181.

Cherns, D., Howie, A. (1973), *Z. für Naturforschung 28a*, 565.

Cliff, G., Kenway, P. B. (1982), *Microbeam Analysis 1982*. San Francisco: San Francisco Press, p. 107.

Cliff, G., Lorimer, G. W. (1975), *J. Microsc. 103*, 203.

Cliff, G. Lorimer, G. W. (1981): *Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution*. London: The Metals Society, p. 47.

Cliff, G., Maher, D. M., Joy, D. C. (1984), *J. Micros. 133*, 255.

Cowley, J. M. (1969), *Appl. Phys. Letters 15*, 58.

Cowley, J. M. (1979), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, p. 1.

Crewe, A. (1970), *Science 168*, 3937.

Crewe, A., Wall, J. (1970), *Optik 30*, 461.

Crewe, A., Wall, J., Langmore, J. (1970), *Science 168*, 1338.

Doig, P., Flewitt, P. E. J. (1977), *J. Micros. 103*, 203.

Doig, P., Lonsdale, D., Flewitt, P. E. J. (1981), *Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution*. London: The Metals Society, p. 41.

Duncumb, P. (1968), *J. de Microscopie 7*, 581.

Ecob, R. C., Shaw, M. P., Porter, A. J., Ralph, B. (1981), *Phil. Mag. 44*, 1117.

Egerton, R. F. (1978), *SEM/1978/Vol. 1*. AMF O'Hare, Illinois: SEM Inc., p. 133.

Egerton, R. F. (1979), *Ultramicroscopy 4*, 169.

Egerton, R. F. (1986), *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. New York: Plenum Press.

Fraser, H. L., McCarthy, J. P. (1982), *Microbeam Analysis 1982*. San Francisco: San Francisco Press, p. 93.

Geiger, J., Nolting, M., Schröder, B. (1970), *Electron Microscopy -- 1970*. Paris: Soc. Fran. de Micro. Elect., p. 111.

Geiss, R. H. (1979), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, p. 43.

Geiss, R. H., Romig, A. D. (1986), *Principles of Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, p. 29.

Gjonnes, J., Moodie, A. F. (1965), *Acta Cryst. 19*, 65.

Goldstein, J. I., Costley, J. L., Lorimer, G. W., Reed, S. J. B. (1977), *SEM 1977*, Vol. 1. Chicago: IITRI, p. 315.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Fiori, C., Lifshin, E. (1981), *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New York: Plenum Press, p. 53.

Goodman, P., Lempfuhl, G., (1968), *Acta Cryst. A 24*, 339.

Hall, E. L. (1990), *unpublished research*, GE Corp. Res. and Dev., Schenectady, New York.

Hall, E. L., Briant, C. L. (1984), *Met. Trans. A 14 A*, 1549.

Hall, E. L., Imeson, D., Vandersande, J. B. (1981), *Phil. Mag. A 43*, 1569.

Henke, B. L., Ebisu, E. S. (1974), *Advances in X-ray Analysis Vol. 17*. New York: Plenum Press, p. 150.

Hren, J. J., Goldstein, J. I., Joy, D. C. (Eds.) (1979), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press.

Hillier, J., Baker, R. F. (1944), *J. Appl. Phys. 15*, 663.

Ichinokawa, H. (1982), *private communication*. Japan: Waseda University.

Isaacson, M. (1978), *SEM/1978/Vol. 1*. AMF O'Hare, Illinois: SEM Inc., p. 763.

Isaacson, M., Johnson, D. (1975), *Ultramicroscopy 1*, 33.

Isaacson, M., Ohtsuki, M., Utlaut, M. (1979), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, p. 343.

Joy, D. C., Romig, A. D., Goldstein, J. I. (Eds.) (1986), *Principles of Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press.

Kelly, P. M., Jostsons, A., Blake, R. G., Napier, J. G. (1975), *Phys. Stat. Sol. A 31*, 771.

Koch, E. F., Hall, E. L., Yang, S. W. (1983), *Proc. 41st Annual Meeting EMSA*. San Francisco: San Francisco Press, p. 250.

Kouh, Y. M., Hall, E. L. (1982), *General Electric Technical Information Series, Report No. 82CRD156*, Schenectady, New York.

Kramers, H. A. (1923), *Phil. Mag. 46*, 836.

Krishnan, K. M., Echer, C. J. (1987), *Analytical Electron Microscopy 1987*. San Francisco: San Francisco Press.

Krivanek, O. L., Ahn, C. C., Keeney, R. B. (1987), *Ultramicroscopy 22*, 103.

Kyser, D. F. (1979), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, p. 199.

Leapman, R. D., Ornberg, R. L. (1988), *Ultramicroscopy 24*, 251.

Leapman, R. D., Rez, P., Mayers, D. F. (1978), *Proc. 9th Int. Cong. on Elect. Mic.*, Toronto: Imperial

Press, p. 526.
Lyman, C. E., Stenger, H. G., Michael, J. R. (1987), *Ultramicroscopy 22*, 129.
Maher, D., Joy, D. C. (1976), *Ultramicroscopy 1*, 239.
Mehta, S., Goldstein, J. I., Williams, D. B., Romig, A. D. (1979), *Microbeam Analysis 1979*. San Francisco: San Francisco Press, p. 119.
Michael, J. R., Williams, D. B., Klein, C. F., Ayer, R. (1990), *J. Micros. 160*, 41.
Newbury, D. E. (1986), *Principles of Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, p. 1.
Newbury, D. E., Myklebust, R. L., (1982), *Ultramicroscopy 3*, 391.
Nockolds, C., Nasir, M. J., Cliff, G., Lorimer, G. W. (1980), *Electron Microscopy and Analysis 1979*. Bristol and London: The Institute of Physics, p. 417.
Orloff, J. (1989), *Ultramicroscopy 28*, 88.
Otten, M. T. (1989), *Philips Electron Optics Bulletin 126*, 21.
Pejas, W., Rose, H. (1978), *Electron Microscopy 1978*. Toronto: Micro. Soc. of Canada, p. 44.
Pennycook, S. J. (1989), *Ultramicroscopy 30*, 58.
Pennycook, S. J., Boatner, L. A. (1988), *Nature 336*, 565.
Poutney, J. M., Loretto, M. H. (1980), *Electron Microscopy 1980*. Leiden: 7th European Congress on Electron Microscopy Foundation, p. 180.
Raghavan, M., Scanlon, J. C., Steeds, J. W. (1984), *Met. Trans. A 15 A*, 1299.
Reed, S. M. (1982), *Ultramicroscopy 7*, 405.
Reese, G. M., Spence, J. C. H. (1984), *Phil. Mag. A 49*, 697.
Reimer, L., From, I., Rennekamp, R. (1988), *Ultramicroscopy 24*, 339.
Reimer, L., Rennekamp, R., Bakenfelder, A. (1989), *Proc. 47th Annual Meeting EMSA*. San Francisco: San Francisco Press, p. 412.
Romig, A. D., Goldstein, J. I. (1979), *Microbeam Analysis 1979*. San Francisco: San Francisco Press, p. 124.
Schreiber, T. P., Wims, A. M., (1981), *Ultramicroscopy 6*, 323.
Spence, J. C. H., Carpenter, R. W. (1986), *Principles of Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, p. 301.
Spence, J. C. H., Tafto, J. (1983), *J. Microsc. 130*, 147.
Steeds, J. W. (1979), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, p. 387.
Steeds, J. W., Evans, N. S. (1980), *Proc. 38th Annual Meeting EMSA*. Baton Rouge, Los Angeles: Claitors, p. 188.
Steeds, J. W., Rackham, G. M., Shannon, M. D. (1978), *Developments in Electron Microscopy and Analysis*. London: Academic Press, p. 351.
Thomas, L. E. (1985), *Ultramicroscopy 18*, 173.
Thompson, M. N., Doig, P., Edington, J. W., Flewitt, P. E. J. (1977), *Phil. Mag. 35*, 1537.
von Heimendahl, M. (1980), *Electron Microscopy of Materials*. New York: Academic Press, p. 74.
Williams, D. B. (1984), *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science*. Mahwah, New Jersey: Philips Electronic Instruments, Inc.
Williams, D. B., Edington, J. W. (1976), *J. Microsc. 108*, 113.
Wittry, D. B., Ferrier, R. P., Cosslett, V. E. (1969), *Brit. J. Appl. Phys. 2*, 1967.
Yanaka, T., Moriyama, K., Buchanan, R. (1989), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 139*, 271.
Zaluzec, N. J. (1979), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, p. 121.
Zaluzec, N. J. (1984), in Williams, D. B.: *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science*. Mahwah, New Jersey: Philips Electronic Instruments, Inc.
Zaluzec, N. J. (1987), *Library of Electron Energy Loss Spectra*. Available from the author (Argonne National Lab., Argonne, Illinois), or from EDAX, Mahwah, New Jersey.

一般阅读资料

Egerton, R. F. (1986), *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. New York: Plenum Press.
Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Fiori, C., Lifshin, E. (1981), *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Plenum Press.
Hren, J. J., Goldstein, J. I., Joy, D. C. (Eds.) (1979), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press.
Joy, D. C., Romig, A. D., Goldstein, J. I. (Eds.) (1986), *Principles of Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press.
Williams, D. B. (1984), *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science*. Mahwah (NJ): Philips Electronic Instruments, Inc.

3 扫描电子显微术

David C. Joy

University of Tennessee, Knoxville, TN., U.S.A.

(郭延风 译)

目录

符号与缩语表

A	原子量
C	衬度等级
C_s	球差系数

1) 原文为荧光X射线，与文中内容不符。——译者注

D_f	景深
d	探针直径
d_0	束径
d_{hkl}	晶面(hkl)的间距
E	入射束能量
E_D	能量密度
e_{eh}	产生电子-空穴对的能量
I	束流
I_b	入射束流
I_s	接地电流
M	透镜的缩小率
R_{BS}	逃逸深度和横向传播
S	平均信号水平
Z	原子序数
α	束会聚角
β	亮度
δ	二次电子数/入射电子数
θ	入射角
λ	波长
ρ	密度
τ	记录时间
BS	背散射电子
CRT	阴极射线管
EBIC	电子束感生电导
ECP	电子通道图
SACP	选区通道图
SE	二次电子
SEM	扫描电子显微镜

· p. 223 ·

3.1 历史梗概

扫描电子显微镜(SEM)是材料科学领域中应用最为广泛的一种电子显微镜。目前在世界上已安装了 10 000 台以上的 SEM,而且平均每天还有两台新的仪器交付使用。SEM 广泛使用是因为它既具有光学显微镜制样简易,又具有昂贵、复杂的透射电镜的众多功能和适用性。

SEM 是 20 世纪 30 年代在德国由 Knoll 和 von Ardenne 首创的,早期的传真机可以看作是它的起源。后来,美国 RCA 研究实验室的 Zworykin,Hillier 和 Snyder 在 20 世纪 40 年代对它的进展起了重要作用,在后来的显微镜上,可以发现许多他们预期的关于仪器的设计和性能,但是,他们的成功最终受到当时真空条件的限制。现代的仪器是 Oatley 和他的学生从 1948 年到 1965 年期间在剑桥大学的研究成果。更广泛深入的历史概观可参考 Oatley(1982)的著作。第一台商用 SEM 是 1965 年由英国的剑桥仪器公司生产的"Stereoscan"。目前,在国际市场上约有十多个公司生产着价格从 US 的 40 000 美元到超过 US 500 000 美元的 SEM 仪器。

3.2* 扫描电子显微镜的原理

SEM 的原理如图 3-1 所示,同时采用两个电子束,一电子束轰击试验的试样,而另一束轰击供操作者观察的阴极射线管(CRT)。入射电子轰击试样产生各种电子和光子发射,选择一种信号经收集、检测和放大后,用来调制第二电子束的亮度。这样,收集到一个强信号在 CRT 上产生一个亮斑点,同时一个弱信号则产生一个暗斑点,两个电子束的同步扫描使试样上扫描到的每一个点在 CRT 上有一相应的斑点。

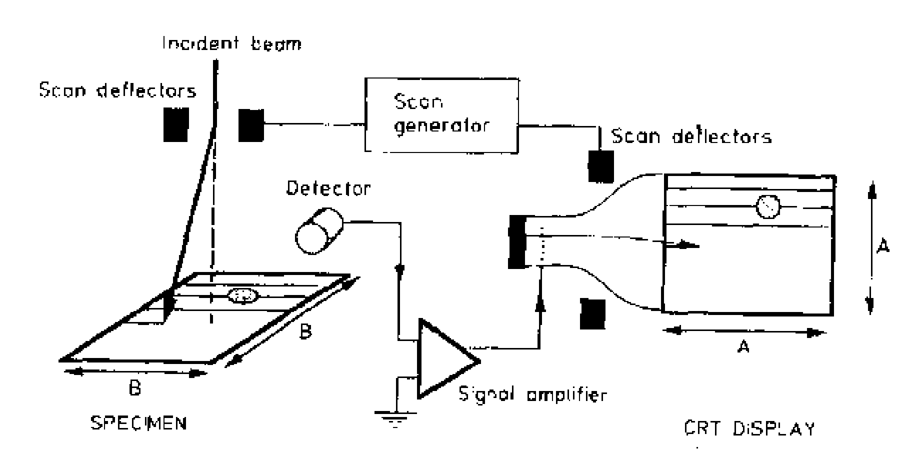


图 3-1 扫描电子显微镜(SEM)基本原理示意图

· p. 224 ·

典型的电子束在样品和 CRT 上的扫描呈正交花样,从一个区域(图 3-2)的左上角开始一点一点扫描出一条平行于顶边的直线,当扫描到该线的末端时,跳回到开始的一边并扫描第二条线,如此往返直到整个正交区域布满光栅为止。每一个完整的图像通常称作一

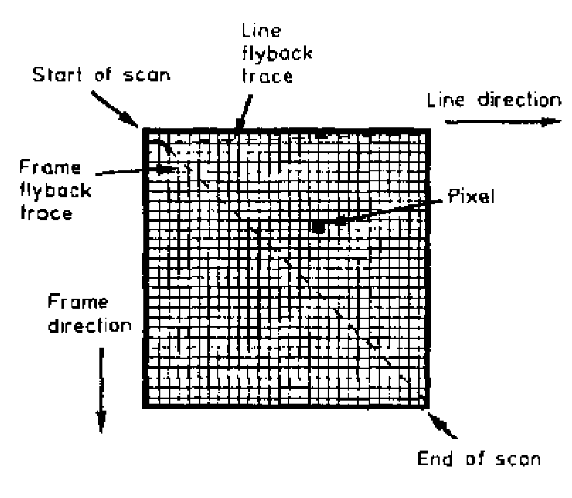


图 3-2 SEM 的扫描光栅排列图

帧。如果 CRT 管上显示区的大小是 $A\times A$，试样上扫描区的大小是 $B\times B$，那么未来自试样的信号的变化将以 CRT 上具有线性放大倍率为 A/B 的亮度变化来显示。这样无需任何成像棱镜就产生了试样的一个放大图像。

这种成像的方法具有几个重要的优点：

（1）放大倍率以纯几何的方法获得，并能够通过简单地改变试样上扫描区域的大小而改变放大倍率，而且放大倍率的变化从低（×20）到高（×100 000），或者任何一个中间值都是很容易的，因为它们不需要改变任何透镜，甚至不需要重新聚焦图像。

（2）在入射电子束的轰击下，激励试样产生各种发射，例如，电子、X 射线、可见光、热或声，均能被收集、检测和用来成像。而且 SEM 不限于用被透镜聚焦的辐射成像，能够对同一个试样给出许多不同的图像。

（3）试样上的同一区域能够同时产生和显示几种不同类型的图像，所以能够使不同类型的信息相互联系起来。而这仅仅需要对所感兴趣的每一种信号提供一个合适的探测器、放大器和显示荧光屏。进而可将这些信息彼此混和产生更多类型的图像信息。

（4）由于荧光屏上的图像是由电信号形成的，后者随着电子束的位置而变化，因此也随着时间而变化，所以可通过电子学处理来控制图像，或增强衬度，或减少噪声、鉴别特征等。

这种电路对成像性能有一基本限制，由显示 CRT 荧光屏所设定的。在 CRT 上可辨别的最小的特征等于显示屏上电子斑的大小，通常假设 1000 条扫描线，每条线包含 1000 个图像单元或像素（pixels），形成一帧扫描图像，因此，每一帧图像是由 1000×1000 即 10^6 像素组成。当操作 SEM 且放大倍率为 M 时，图像的分辨率也就是试样上可观察到的最小细节就等于放大倍率去除像素的尺寸。因为 CRT 上斑点尺寸的典型值是 100—200μm，那么当放大倍率为几百倍时，分辨率将限制在 1μm 左右。仅仅在高放大倍率时分辨率将受到更为基本的电子光学条件的限制。更详细的讨论请参考 Goldstein（1981）。

• p. 225 •

3.3 扫描电子显微镜的构件

SEM 的主要构件包括两个单元。电子柱体，包括电子束，可在试样上进行扫描；显示控制器，包括照射到 CRT 上的二次电子束，电子枪产生了入射到试样上的高能电子束，当前使用的基本上有两种类型的电子枪：第一种是热电子枪[图 3-3(a)]，它是通过加热钨丝或六硼化镧（LaB_6）灯丝阴极发射电子，加热温度在 1500—3000K 之间。相对于接地的阳极，阴极保持负值即所要求的加速电压 E_0，这样，从阴极发射的带负电荷的电子将被加速，以 E_0(keV)的能量离开阳极。热电子枪广泛使用，因为它很安全，通常是在 10^{-5}Pa 或稍差一些的真空条件下使用。另一种是场发射电子枪[图 3-3(b)]。它是一个非常锐的钨

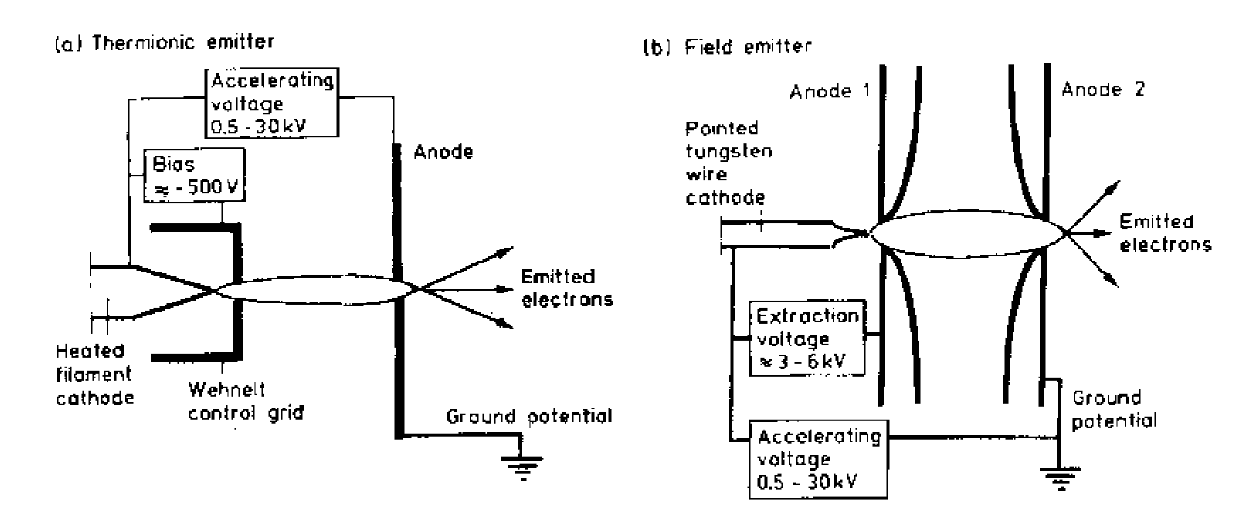


图 3-3 (a)SEM 的热电子枪示意图;(b)SEM 的场发射电子枪示意图

丝尖,固定在具有几千伏特电位的取出阳极附近,不需要加热灯丝,在室温时电子就可以脱离钨尖的表面势垒进入真空室,然后像热电子枪一样被加速射向阳极。场发射电子枪的关键在于要有一个原子级的清洁发射表面,为此它们必须在超高真空条件下工作,典型的真空度为 10^{-7}Pa 或更高一些。对于任何一种发射体,在电子束由电子枪进入样品室的行程中,所经过的电子柱体的总长度也必须在适当的真空条件下,它们是用油扩散泵、涡轮分子泵或者是离子泵分别或组合抽真空的。

• p. 226 •

3.4 扫描电子显微镜性能的局限

SEM 的性能与几个相关的因素有关,最重要的因素或许是电子源的输出(效)率,它的性能由亮度 β 来表征。β 是流经单位立体角(球面度)的电流密度(Am^{-2}),随着显微镜的加速电压线性的增加。各种电子枪的亮度有很大的差别,一定能量的场发射电子枪的亮度是 LaB_6 电子枪的 10—100 倍之间,而 LaB_6 电子枪又是热钨丝电子枪亮度的 3—10 倍。这样,场发射电子枪在 20kV 时,具有的亮度将大于 $10^{12}Am^{-2}/sr$。

电子束的直径,从由电子枪产生到试样表面之前,通过两级或更多的透镜来减小和缩小它(图 3-4)。电子透镜包括一个通电流的线圈,它聚焦电子束精确地如同玻璃透镜聚焦光一样,而且使用方便,即可通过改变流经线圈电流的强弱来改变焦距。试样表面的电子探针直径 d 由下式决定:

$$d = sM_1M_2 \tag{3-1}$$

式中,s 是电子源的有效直径(热电子源约为 20—50μm,场发射电子源为 10nm),M_1 和 M_2 是透镜组的缩小率。通过变化透镜组的激励电流,试样上的电子束径可设置到小于源尺寸的任何一个期望的值。

电子束通常在试样上通过两极扫描如图 3-4 所示。电子束通过光轴时先在一个方向偏转,然后立即在相反的方向以两倍于前面的角度偏转。这种结构确保全部的扫描线可通过一个点,这样就能够在样品室和电子光学柱体之间设置一个光阑来限定束的会聚角 α

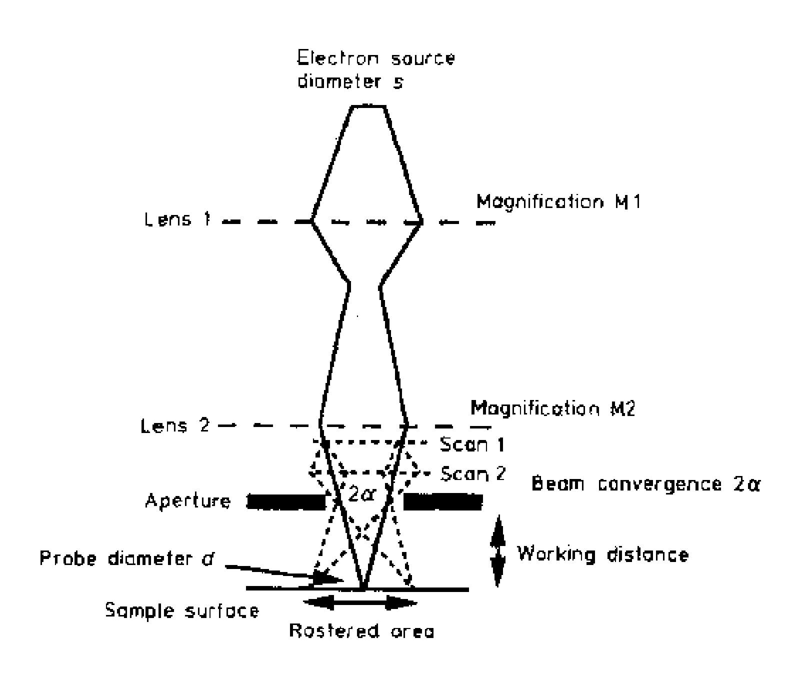


图 3-4 SEM 的简化光路图，包括缩小和扫描的产生

（α=光阑的直径/2×工作距离）。

• p. 227 •

亮度，如上述所定义的，在整个电子光学系统中是个常数，因此测量射在试样上聚焦的电子探针的 β 值将与电子枪测得到的 β 值是相同的。如果探针的直径为 d，入射束流为 I_B，束的会聚角为 α，由亮度的定义知试样上，也就是枪上的 β 为

$$\beta = I_B/[(\pi d^2/4)(\pi\alpha^2)] \tag{3-2}$$

通常操作条件下，α 是固定不变的，β 是个常数，则

$$I_B = (4\alpha^2\beta/\pi^2)d^2 \tag{3-3}$$

此式表示当探针的直径 d 较小时，探针电流将随 d^2 而改变。SEM 的空间分辨率，即试样上可观察到的最小的细节不可能比探针直径小得多。而且亮度公式(3-2)也指出，电子光源可达到的亮度也限制了电镜的分辨率。正如下面所讨论的，这是由于产生图像必须要有一定的入射电流。

能够达到的分辨率还要受到其它因素的限制，特别是电子光学透镜不可能是完美无缺的，存在着种种缺陷或像差(Joy 等，1986)。首先由于透镜存在像散，使探针直径增加超过了公式(3-1)所预测的值，对于图 3-4 确定的束会聚角 α，实际的探针直径 d_0 为

$$d_0^2 = d^2 + (0.5C_s\alpha^3)^2 + (\lambda/\alpha)^2 \tag{3-4}$$

式中，C_s 是透镜的球差系数；λ 是电子波长，等于 $1.226(E^{-1/2})$nm；E 为入射束能量，单位为电子伏特。像差的影响是增大了探针的直径，同时减少了探针的电流，显然从公式(3-4)可以看出，在 α 值很大和很小的情况下，探针的尺寸将由像差所决定。因此必须选取 α 值，使 SEM 的性能最佳。常用的最好途径是在限定的探针直径下使其通过的电流值最大，由公式(3-3)和(3-4)也可以看出，产生最大电流 I 的 α 值等于 $(d/C_s)^{1/3}$，数量级为 5×10^{-3} rad，即约 0.1°的角。这是一个很小的角，因为会聚角较大时，电子光学透镜的像差太大而不能使用，与光学显微镜中使用的玻璃透镜相比，成像的效果差多了，后者的会聚角最大

可达到 1rad。电流的最大值为

$$I = 1.88\beta \frac{d^{8/3}}{C_s^{2/3}} \tag{3-5}$$

式中，β 是电子光源的亮度，现代 SEM 的球差系数 C_s 约为 10mm，当探针尺寸为 10nm (100Å)时，由公式(3-5)可求得束流值依据电子枪的实际亮度在 10^{-12}—10^{-9}A 之间。

· p. 228 ·

图像垂直可聚焦的范围定义为景深 D_f，超过此范围图像的分辨率明显下降，如下式所示：

$$D_f = \frac{\text{试样上像素的尺寸}}{\alpha} \tag{3-6}$$

通常，由于 α 角在 10^{-3}—10^{-2}rad 之间，则景深将是像素大小的几百倍，低放大倍率时，景深的数量级可达几毫米，故 SEM 具有使复杂的凹凸表面成像的特殊能力，并且富有明显的立体感，这由图 3-5 显示的钨晶体的图像得到证明。图像的垂直深度与视场的横向范围是可比的，全部细节均聚焦得很清晰。但是应该了解，在 SEM 中，这一特性只有在电子光学透镜组的孔径光阑缩小到非常小时才能达到，随之产生的后果是实际上电子光源中只有很少部分的电子到达试样表面，所以 SEM 是低效率的应用电子发射。一个准确的光学模拟是针孔照相机，它具有大的景深，但需长时间的曝光。

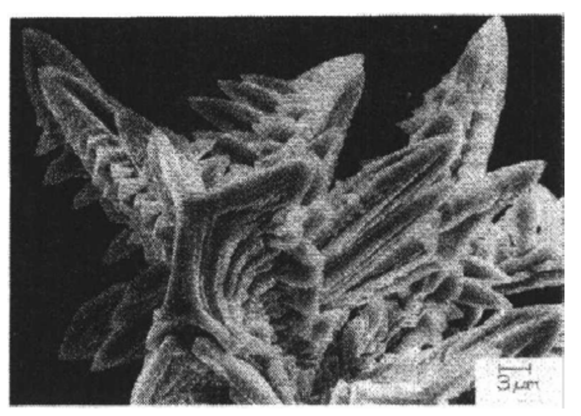


图 3-5　灯泡钨丝热点蒸发后在冷端形成的钨晶体(Robertson C. D.)

3.5　扫描电子显微镜成像的信噪比极限

SEM 的图像是建立在电信号基础上的，它随时间而变化。如果信号的平均电平是 S，当电子束扫描通过某个特征时，该信号的变化量为 ∂S，也就是说特征具有“衬度”电平 C，并且

$$C = \partial S/S \tag{3-7}$$

入射束流的统计波动，试样中产生各种发射过程效率的统计波动也将引起信号的变化。为此，对试样中同一个特征的反复测量给出信号的强度，它在某一平均值处随机变化，这类固有的统计变化构成图像中的噪声，即图像有限“信噪比”。要使图像的信息可见，试样中产生的信号变化的大小 ∂S 必须大于随机波动大小的 5 倍左右(Rose，1948)，引入束流阈值 I_{TH}，它是观察一个衬度电平为 C 的特征所必须的最小入射束流值。I_{TH}的关系式为

$$I_{TH} = \frac{4 \times 10^{-12}}{C^2\tau}(\text{A}) \tag{3-8}$$

式中，τ 是记录一帧图像(假设含有 10^6 象素)所需要的时间，以秒计，因此观察衬度低的特征时，必须要高束流和长时间曝光。获得一帧典型的直观图像需 1s 或稍短一些时间，而拍照时，为得到好的信噪比，则需要曝光 30—100s。束流阈值基本上限制了 SEM 各种操

作模式时的性能。比较等式(3-8)和(3-5)后看出，由于束流随束径迅速地变化，使 SEM 的分辨率极限取决于 d_0 值，d_0 为观察一个特征时，束流降到 I_{TH}时的束径值。性能最好的 SEM 应具有高亮度的电子枪(大 β)或高质量的透镜组(小 C_s)。

• p. 229 •

3.6 试样制备

由于 SEM 样品室能够迅速地更换和安装大样品，并且电子束能够聚焦在粗糙的或不规则形状的试样上，所以 SEM 检测的试样制备是相当简单的。理想的情况是根本不需要预先制备，但实际上总是要求确保试样表面没有油脂，例如手指拿过的试样将会被污染。一些以水为主要组分的样品，如动物和植物的细胞组织，它们不能直接在 SEM 中进行观察，因为水分会蒸发到显微镜的真空系统中，将导致试样大范围的收缩，甚至整个组织的破坏。代之的是必须用乙醇除去水分，然后用化学方法稳定其结构，或者通过快速的冷冻来低温固定水分，紧接着保持在液氮温度下。

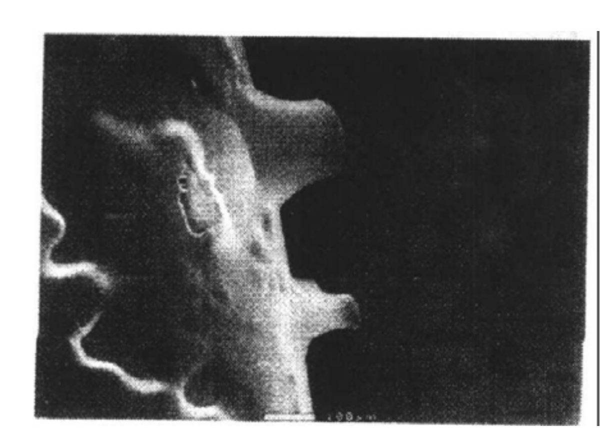


图 3-6 剥离标签和垫板被拉开时，两者界面的环境 SEM 图像。试样表面没有导电层，压力 400Pa，束能量 20keV(Robertson C. D.)

如果试样导电性不好，常常需要在试样的表面蒸镀一层薄的金属导电膜(一般是 3—10nm 厚的金膜)，并且使之接地。这样制备的试样，能够在任何希望的束能量下进行观察。它的不足之处是真正的表面细节由于导电膜而模糊不清，还会造成假象。目前的发展趋势是试图在入射束能量为 E_2 时进行操作。在此能量下试样处于动态电荷平衡(参考下面所述)，这意味着在直低电压下进行操作。但是，在需用高束能量时，例如进行 X 射线显微分析时，这一途径是行不通的。另一个趋势是环境 SEM(Lane，1970)的应用，该仪器借助于差压泵抽气系统，使保持在潮湿、低压和空气中的试样能够进行观察，水蒸气排除了样品表面的电荷，使得非导体试样可以在未涂导电层的情况下直接观察，即使在高束能量下也很稳定。图 3-6 显示的是应用环境 SEM 观察胶粘剥离标签和垫板之间的界面，样品附近的压力是 400Pa，没有涂导电层的试样在 20keV 下观察，未发现任何放电信号。

• p. 230 •

3.7 电子-固体的交互作用和成像模式

电子束与固体试样间的交互作用产生多种发射，它们均可用来成像(图 3-7)。每一种信号产生的效率不同，来自试样的不同区域，携带着不同的信息。图 3-8 是能量为 E_0 的入射束产生的各种电子的能量分布示意图，图中能量分布有两个峰值：一个峰的能量接近于

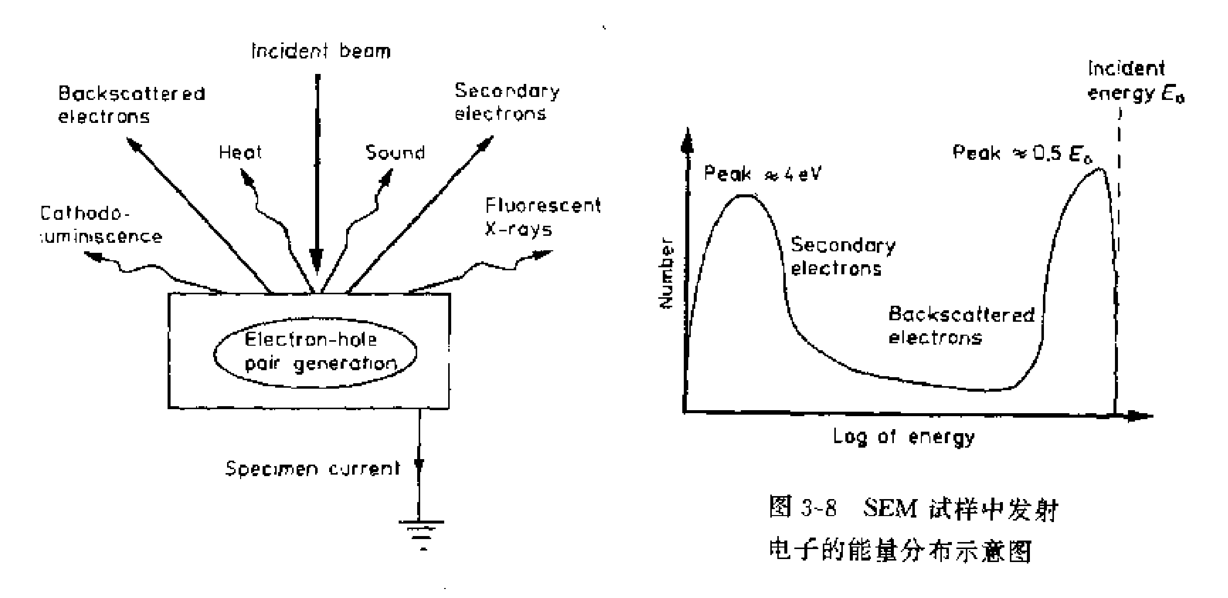


图 3-8 SEM 试样中发射电子的能量分布示意图

图 3-7 SEM 中应用的图像模型

入射束；另一个峰的能量值要低得多。高能峰值是由样品的背散射电子形成的，即入射电子在试样内经大角度散射后，沿着与入射束相反的方向出射。背散射电子的产额为背散射电子数与入射电子数之比，称之背散射系数，通常用希腊字母 η 来表示。背散射电子的平均能量约是入射电子能量 E_0 的 0.5—0.6 倍，典型的背散射系数 η 为 0.2—0.4。

低能峰值是由试样中各种非弹性散射过程产生的电子形成的，与背散射电子不同，这类电子中的大多数能量在 0—50eV 之间，通常称作二次电子信号。如前所述，通常定义一个相对的二次电子产额，即二次电子数与入射电子数之比，用希腊字母 δ 来表示。二次电子的平均能量大约是 4eV，与入射电子的能量无关，但是二次电子的产额 δ 随加速电压迅速地变化。对多数材料来讲，在 30keV 时，δ 的数量级为 0.1 或小于 0.1，加速电压是 1—2keV 时，δ 的数量级为 1。由于二次电子的能量低，它们从试样中产生处运行到试样表面逸出的行程不能大于几个纳米，因此二次电子信号仅仅来自试样表面下的逃逸深度，具有表面特征信息。

• p. 231 •

输入和输出试样的电流总量必须平衡为零，则

$$-I_b + \delta I_b + \eta I_b + I_{SE} = 0 \tag{3-9}$$

式中 I_b 是入射束流；I_{SE}是样品的接地电流。样品电流包括二次电子和背散射电子信号两种信息，它们是主要的成像模式基础。由(3-9)式可以看出，如果$(\delta+\eta)$等于 1，则没有接地电流，这时入射电子束不是向试样注入电荷就是从样品中取出电荷。在这种情况下，当观察的试样是电导体时，除了应用下面讨论的电压衬度技术来研究集成电路外是不重要的。但当试样是不良导体时，样品电流不能输入地，在试样中保留了多余(或欠缺)的电荷。入射电子能量高时(大于几 keV)，电子的总产额$(\delta+\eta)$小于 1，电荷注入试样，使其带负电，此时束的有效入射能量将减小，使$(\delta+\eta)$值增加，而充电仍将继续直到有效入射能量达到 E_2 值，$(\delta+\eta)$等于 1 为止。在此能量下，每个入射电子平均产生一个出射电子，电荷达到平衡，试样中没有电荷堆积，电位稳定。因此，有效入射能量为 E_2 时，绝缘体或不良导体试样能够成像。表 3-1 列出了某些常见材料的 E_2 值(Joy，1989)。

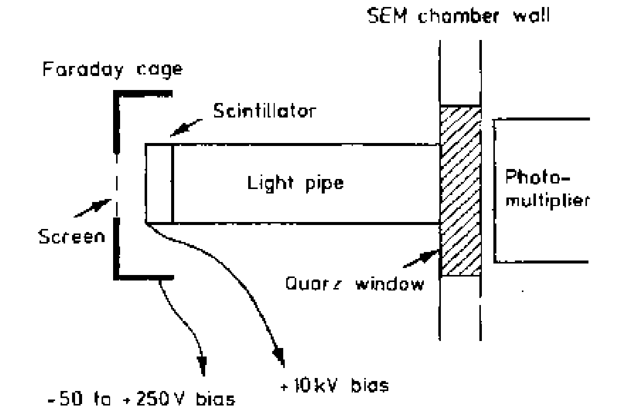


图 3-9 收集二次电子的 Everhart-Thornley 探测器

表 3-1 常见材料的 E_2 值

材　料	E_2(keV)
感光树脂	0.6
非晶碳	0.8
聚四氟乙烯	1.9
石　英	3.0
氧化铝	3.5

典型的 E_2 的数量级是几个 keV。由于目前许多热门的材料(聚合物、陶瓷、复合材料)是不良导体,现代 SEM 最佳的选择是在这样低的能量下进行工作的,因而不良导体试样可以直接地观察而不需要在其表面制备厚的金属导电层。

3.7.1 二次电子成像模式

二次电子成像是交互作用中应用最普遍的,这有两个主要的原因:

(1) 由于二次电子的能量低,在探测器上附加适当的正偏压,就可以将试样中产生的绝大部分二次电子收集起来,即使探测器不在试样的光路中,也有一定的收集率。

(2) 二次电子图像衬度的基本原理很容易用模拟宏观的反射光成像原理来解释。

图 3-9 是首次由 Everhart 和 Thornley 提出的探测器示意图,它是现代二次电子探测器的基础。这种探测器的核心是一个圆盘形的闪烁体,在电子的轰击下发射光,光子沿着光导管传播,通过真空窗口进入光电倍增器。闪烁体产生的光子量直接与撞击它的电子能

• p. 232 •

量有关,二次电子的能量仅为几个 eV,产生的信号很弱。为了提高探测效率,闪烁体的前面加+10kV 的高压,这样使二次电子在轰击闪烁体前至少受到 10keV 能量的加速。但是,这一电压能使入射束偏转。为了防止这一点,闪烁体有一个宽间距的金属网屏蔽罩,保持+200V 的电压,产生的电场能够有效地收集到试样出射的 50%以上的二次电子。对于图像探测器来讲,Everhart-Thornley 探测器是最为成功的。

(1) 高灵敏度——成像电流低于 10^{-14}A。

(2) 宽动态范围——光电倍增器的对数特性使探测电流超过 7 或 8 数量级时仍能得到满意的结果。

(3) 宽频带——探测器响应信号随时间变化的能力受闪烁体衰变和光电倍增器效率的影响,即用电视扫描速度也是可行的。

(4) 对真空度变化时的稳定性——Everhart-Thornley 探测器能够反复暴露在大气压下,而性能没有任何衰退,即增益或灵敏性均没有任何变化。

3.7.1.1 形貌衬度

二次电子的主要成像机理是形貌衬度,已确定 90%以上的扫描显微图是这种模式。

图 3-10 指出，随着电子束与表面法线间的夹角，即入射角 θ 的增加，二次电子的产额将增加，使形貌衬度增强。这是可以理解的，因为 θ 角增大时，试样表面逃逸深度的二次电子所占的份数随之增加。入射角为 θ 时的二次电子信号 $I(\theta)$ 与垂直入射时的二次电子信号 $I(0)$ 有以下的近似关系：

$$I(\theta) = I(0)\sec\theta \tag{3-10}$$

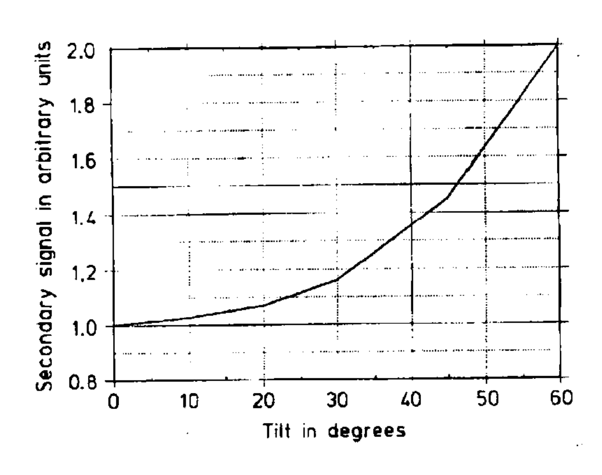


图 3-10　二次电子产额随入射角的变化

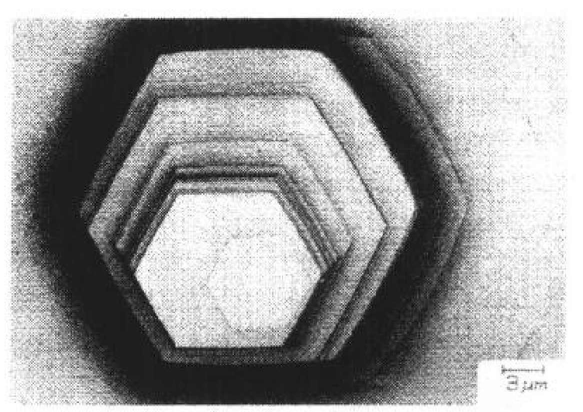


图 3-11　石墨片的二次电子像。受到氧和热的侵害，形成了六角蚀坑，束能量 25keV (Robertson, C. D.)

• p. 233 •

如果电子束在凸凹不平的试样表面进行扫描，这时束与试样表面法线方向的入射角将不断地变化，随之二次电子信号也产生了相应的改变，如图 3-11 和 3-12 所示。当试样具有粗糙的表面或显著凸凹不平的表面时，就会产生一幅有着明显亮区和阴影衬度的图像。有趣的是这类图像用上述原理可以很容易地理解和解释。原因是只要应用通称的可逆原理，即在任何光学或电子光学系统中，如果照明光源和探测器的位置互换，得到的图像将是相同的，这就是光和电子的性质与它们传播方向无关的事实的一个简单结论。在 SEM 中，试样被上方的电子束（即电子枪）照明，由放置在试样一边的探测器收集信号，并且垂直于电子光源与试样的连线。如果将探测器放置到试样的上方，而将光源设置到原来探测器的位置，则由可逆原理可知，得到的信号仍是相同的。广义来讲，可用一个光源来代替电子源，用一个光学探测器，例如人的眼睛来代替探测器，在这种情况下，由 Lambert 余弦定律知，试样表面将光信号反射进入探测器（即眼睛），光信号就会随光源之夹角的余弦成比例地变化。这样，与光入射方向平行的面只反射小信号，而近乎垂直于光源的面将反射的大信号，即如果表面与光源面的夹角是 φ，则

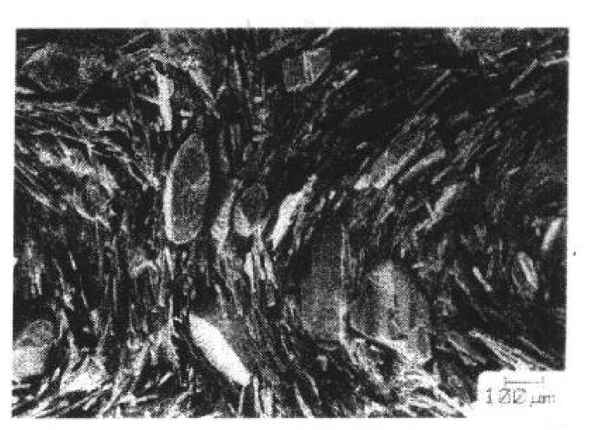


图 3-12　嵌镶了深绿玉髓矿石的聚合物的二次电子像，显示了云母填充物，可以看到云母晶体和挤压聚合物流。拍照在 20keV (Posta, M. L.)

$$I(\varphi) = I(0)\cos\varphi \tag{3-11}$$

• p. 234 •

但是 $\varphi=90°-\theta$，为此应用可逆原理和比较等式(3-10)和(3-11)后，可以看出，对同一个表面，二次电子信号的变化和光学信号的变化完全相同。如果观察者从镜筒向下看一个被放置在 Everhart-Thornley 探测器处的光源照明的试样，与 SEM 中观察一个表面是非常相似的，相对束倾角大，并向着探测器的面是亮的，而垂直于束的面将是较暗的。我们常常自然地期望照明来自图像的顶部，因为天空中的太阳光总在我们上面。当观察二次电子图像时，第一步，我们习惯地旋转样品使照明来自图像的上方，然后将整个亮的表面向上倾斜并且向着探测器，同时较暗的表面是水平的，或是背着探测器，按照这一思路，我们的大脑能够高保真地再现过去岁月留下的表面形貌。其结果是很方便的，观察者可直观地解释二次电子图像，得出有关表面本质的正确结论。再加上景深大的三维特性，足以说明为什么 SEM 和二次电子图像如此普及。有幸的是，即使在最高的放大倍率下也可应用这一原理，例如图 3-13 中的细节，乃至小到几个纳米，也能容易地作出解释。

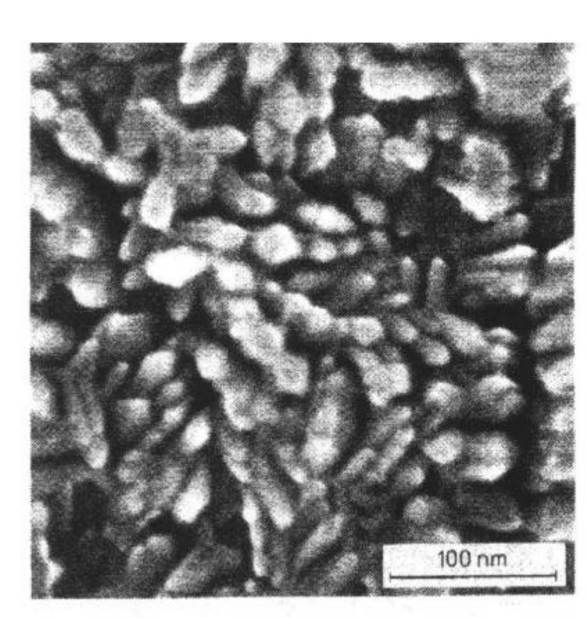


图 3-13　高性能磁盘表面的二次电子像显示的形貌衬度。电压 25keV，原放大倍率 ×300 000。Hitachi S-900 SEM

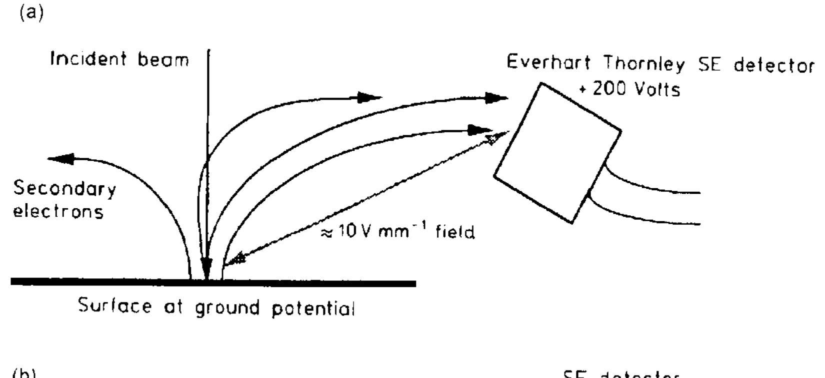
二次电子的产生包括两部分：一是初始的入射电子穿过试样的逃逸深度时产生的；二是背散射电子出射试样表面，通过逃逸深度时也产生了二次电子。这两种二次电子的比例随试样的材质而变化。通常检测到的二次电子中仅有 20%—30%是由入射束直接产生的，这部分二次电子通称作 SE1，它产生在束轰击点的几纳米范围内和在试样表面的几纳米薄层内，所以它具有高的空间分辨率。同时由背散射电子产生的二次电子，称作 SE2，它是在试样表面入射束附近的几微米，或者在试样中 1 到几 μm 深度处产生的。携带着低分辨率信息，降低了 SE1 的衬度。等式(3-8)指出，为了获得一个足够高的信噪比，入射束电流必须增加，而从等式(3-5)看出这将使探针直径变粗，从而使空间分辨率下降。由此看来，要获得高分辨的二次电子图像就需要有高亮度的电子光源。可以预言，当图像中的像素大小与产生 SE1 体积的大小相一致时，即几个纳米时，只由 SE1 电子构成的高分辨图像将是可实现的。高分辨的图像必须是高放大倍率的(典型的是大于×20 000)，这是不足为奇的。当前最好的商业仪器，如 Hitachi S-900，在 30keV 时，分辨率可达到 1nm 或更小。通常的 SEM，合适的试样上分辨率也能达到 5—10nm。

• p. 235 •

3.7.1.2　电压衬度

在 SEM 发展的早期就已知试样表面的电位不同，产生图像的亮度也不同(Knoll，1941)。这种效应现称作电压衬度。由图 3-14 来说明，图中是典型的 SEM 样品室，对于一

个接地的试样[图 3-14(a)],Everhart-Thornley 探测器电场强度的数量级为 $10V \cdot mm^{-1}$,足可以收集到 60%以上的二次电子发射。如图 3-14(b)所示,如果样品表面的点电位相对于地在 −5—+5V 之间变化,则将有两种互补的效应产生衬度。开始,从探测器到试样负电荷区的收集场将增加,而到正电荷区相应的场将减小。接着负电荷区排斥该区产生的二



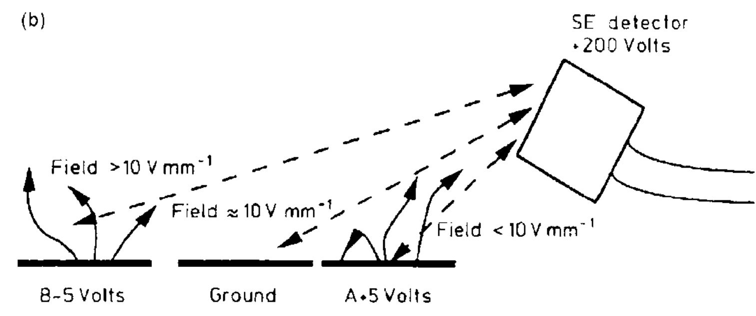


图 3-14 (a)SEM 样品室布局示意图,图中标出了试样和探测器的位置,以及静电收集场;(b)A 和 B 间相对于地偏压为+5—−5V 时静电收集场的示意图

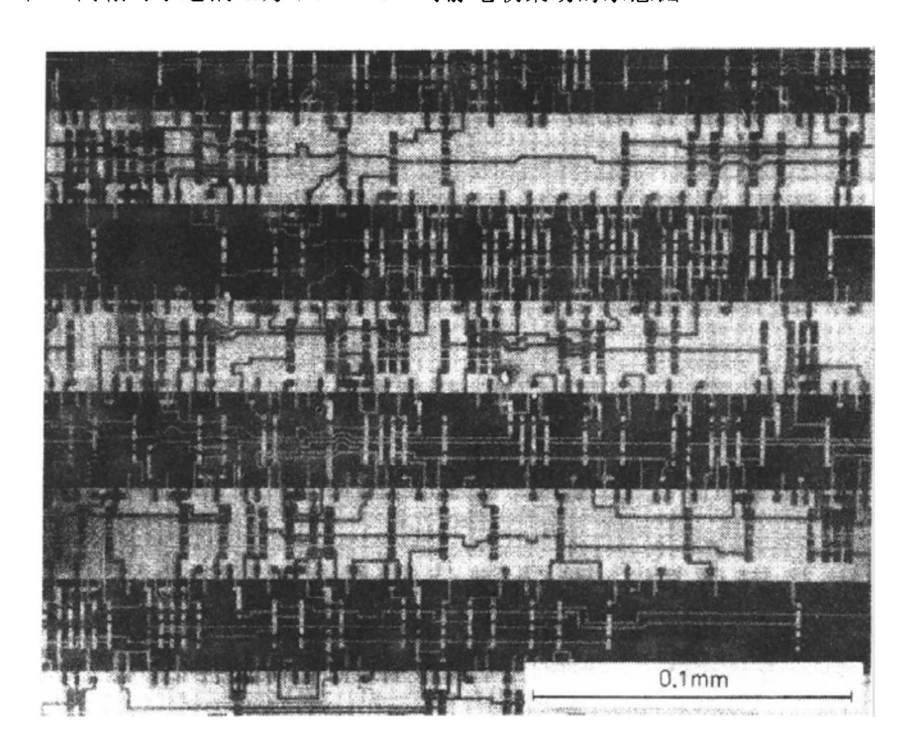


图 3-15 集成线路的电压衬度图像。亮的特征相对于地为负电位;暗的特征为正电位

次电子，而正电荷区吸引和再收集它发射的二次电子。这些效应叠加的结果是正偏压带的像暗，而负偏压带的像亮。图 3-15 表示在 SEM 观察中，怎样应用电压衬度来显示出集成线路运行时不同的电位，因为在现代高密度的集成线路中，携带着信号和电位的单个连线的宽度只有微米分之几，SEM 不愧是监控集成线路运行的唯一有效的手段。电压衬度的空间分辨率与通常的形貌观察是相同的。

• p. 236 •

在低入射束能量时观察电压衬度同样是可行的，主要原因是上面讨论过的电荷平衡条件。若入射束能量高于 E_2，入射束向观察的集成线路注入电子，或许影响其运行；同样若入射束能量低于 E_2，则入射束从集成线路取出电子，如同将一个试验表或示波器连接到探针回路中一样。为此，目标是选择一个尽可能接近 E_2 的入射能量，使对集成线路的干扰最小。

但是，在解释电压衬度时必须非常小心，因为观察到的电压衬度，不但由样品室电场分布的变化而产生，同时电位本身也间接地产生了电压衬度。此外，集成块上不同电位区域之间的电场也产生了电压衬度。例如图 3-14(b)中，A 和 B 两点间的电位差是 10V，它们之间的距离为几 μm，它们间的场强则是 $10^3 V \cdot mm^{-1}$，比探测器的场强大 100 倍。这样局部的场强将改变样品表面各点的收集率，使等电位的区域不显示出等亮度，结果该图像只能作为检测电位的定性结果。这些问题的更详细的讨论和定量问题可参考 Holt 和 Joy (1990)的文章。

3.7.1.3 *磁衬度*

许多材料如磁带、软磁盘、磁头或自然界存在的一些物质如这类 Co，它们的表面存在磁场。二次电子离开表面时将穿过此磁场并受到磁场洛伦兹力的作用而偏转。因为偏转的方向将同时垂直于电子运行的方向和磁场的方向，因此进入试样和二次电子探测器构成的平面(或从中出来)的漏磁场也产生偏转，这意味着叠加或减少探测器的收集率。收集率的这种变化使二次电子产生磁衬度(Joy 和 Jakubovics，1968)。图 3-16 是单晶 Co 的磁衬度，图像是试样表面上的杂散磁场形成的。它反映了材料基底的磁畴结构。如果晶体在它自身的平面上旋转 180°，那么磁场以及由它产生的衬度正好相反。这种图像模式衬度的空间分辨率受产生它的畴结构大小所限，在块状材料中，约是 1μm 的数量级。而对于薄箔材料，相应的值可减小到 0.1μm，因为典型的畴尺寸将等于或小于样品厚度。对于其它二次电子图像模式而言，低入射束能量时性能是很好的。但是，若选择的能量太低时，强磁性材料会产生严重的像散。其它类型的磁性材料(例如立方晶体的材料 Fe)表面上没有显示出漏磁场，那么它们的畴结构需要应用其它技术来成像，这

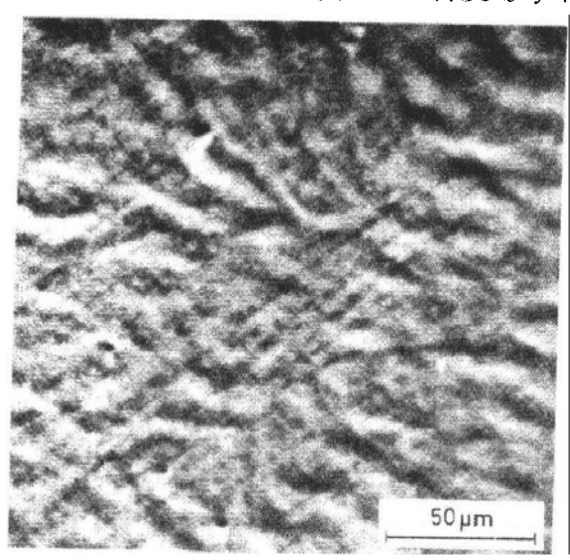


图 3-16　单晶 Co 的磁衬度，大尺寸的结构是晶体中的块状磁畴

将在下面章节讨论。

· p. 237 ·

3.7.2 背散射(电子)成像模式

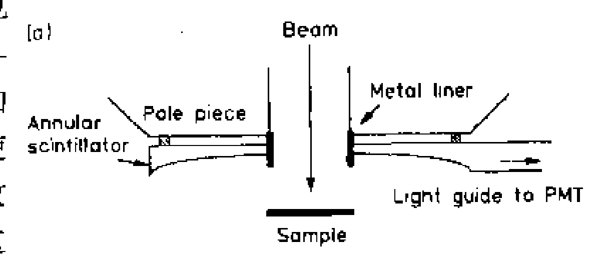
背散射电子是入射电子在试样中经散射并且角度大于 90°时再次离开试样的电子，背散射电子的能量约是入射电子原有能量的 0.5。在正常操作条件下，它们的能量大大高于上面讨论过的二次电子的能量，显而易见，背散射电子能够从试样中相当的深度处出射，其逃逸深度 R_{BS}是：

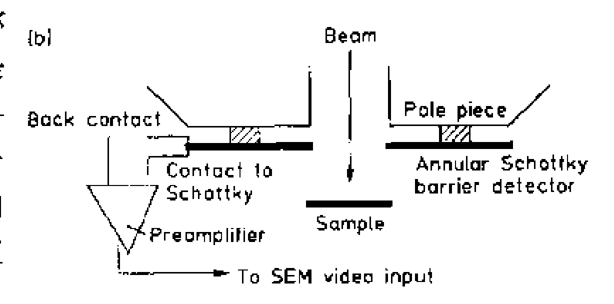
$$R_{BS} = 0.0083AE^{1.67}/(Z^{0.889}\rho)(\mu m) \tag{3-12}$$

式中，A 是试样的原子量，单位为 $g \cdot mol^{-1}$；Z 是原子序数；ρ 是密度；E 是入射束能量，单位为 keV。束能量为 20keV 时，背散射电子携带着试样表面下约几个 μm 范围内的信息。相比之下，二次电子只是几个 μm。由于背散射电子从表面出射时横向面积与深度 R_{BS}具有同样的数量级，所以背散射图像的空间分辨率比二次电子信号的差。

· p. 238 ·

背散射电子图像模式互补于二次电子图像模式且产生它自身特有的信息，但是由于信号的收集问题，使它们较少的受到注意。当应用一个小的偏压场快速地收集低能的二次电子时，高能量的背散射电子就从试样中直线传播，为此，必须在电子的行程中设置一个合适的探测器来收集它们。最简单的，但也最有效的是应用上面介绍的 Everhart-Thornley 探测器，只要在 Faraday 网上加 —50V的偏压，就能有效地抑制二次电子，使背散射电子直射探测器加以收集。但是，放置在试样处的探测器具有很小的立体角，这就使收集效率很低(小于 5%)，同时非对称放置增强了图像中的阴影。较好的布局是[图 3-17(a)]，虽然仍使用类似于 Everhart-Thornley 的探测器，但是因将闪烁体与电子束同心地放置在试样的上方。闪烁体上不加偏压，所以只收集到高能背散射电子。当束能量在几 keV 以上时，这类装置是高效率的(>50%)，并具有足够的带宽，能够使 TV-扫描速率成像。另一个通用的装置[图 3-17(b)]，采用的是固体探测器，它是一个简单的大P-N 二极管。高能量电子进入二极管后将产生电子的雪崩，形成显著的电流增益，这一过程的效率随电子能量线性增加，并具有几个 keV 的截止能量。低于截止能量时没有输出。固体探测器制作便宜，在样品室占据的空间小，但是效率足够大的探测器具有





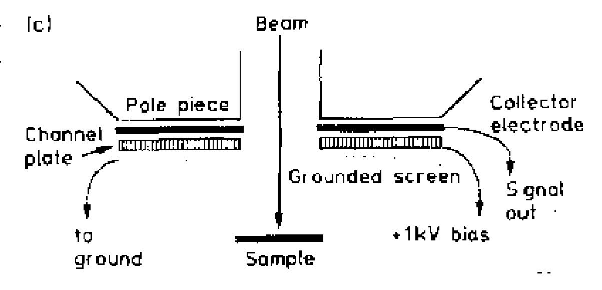


图 3-17 (a)背散射电子图像的闪烁体探测器；(b)背散射电子图像的固体探测器；(c)背散射电子图像的微通道板探测器

大的电容，它限制了有效的带宽，并局限于慢扫描速度下使用。最后，电子微通道板[图 3-17(c)]也是种重要的探测器，它是由许多个微米大小的管子构成的薄板，每个微米管子作为一个电子倍增器，它能够与电子束同心地，并且对称地安装在试样的上方。这类收集器灵敏、高效，并且能够在入射束能量低到 1keV 时使用。不足之处是易损坏和有限的寿命。

3.7.2.1 *原子序数衬度和形貌*

• p. 239 •

近 100 年来(Starke，1898)已熟知背散射电子产额 η 随靶极的原子序数而改变，背散射产额同时也随入射电子的能量稍有变化。入射束能量高于 5keV 时背散射产额几乎与加速电压无关，这样 η 能够近似地有以下函数关系

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 0.000186Z^2 \tag{3-13}$$

式中，Z 是靶极的原子序数，若靶极是化合物，则 Z 就是靶极原子序数的重量百分数的平均值，碳($Z=6$)的 η 值约是 0.05，而金($Z=29$)的 η 值是 0.5。因为 η 是 Z 的单调函数，一帧背散射图像能够显示出电子探针取样区原子序数直接相关的衬度，为此一个由不同原子序数组成的多相区的合金试样将呈现出不同的亮度，衬度的大小与 Z 的不同有关。在标准的成像条件下，能够区分原子序数有效的差别为 $0.5Z$。例如图 3-18，它是个已失效了的空间卫星上 Ni-Cd 电池的阴极板，二次电子像只能显示形貌，而原子序数像显示出 Cd(由于原子序数较大，为图中的亮区)已经沉积在 Ni 阴极上(原子序数小在图中较暗)。从原理上讲，这种技术通过应用合适的化合物进行校正，并通过内插法能够进行定量。它的空间分辨率受到入射束横向散射 R_{BS} 的限制[等式(3-12)]，为微米分之几的数量级。当一个特征的尺寸小于这个数值时，它表观的原子序数将受到周围材料的影响，在处理数据时必须仔细注意到这点。

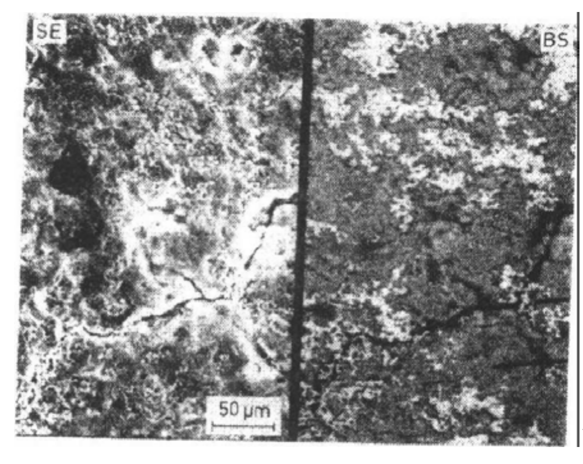


图 3-18 空间卫星电池阴极板的二次电子和背散射电子图像。SE 图像仅显示表面形貌，BS 图像中的原子序数衬度显示出 Cd(图中亮的颗粒)已穿过 Ni 阴极再沉积(暗的背底)

这技术是很有价值的，但在试样表面不完全平时遇到了困难，因为这时背散射的产额也随着电子束与试样表面间的入射角而改变，产生了凸凹不平的衬度，难以从原子序数不同引起的衬度中鉴别出来，从而引入误差。此外，由于背散射电子从试样到探测器是直线传播，试样表面上的一些细节将出现阴影。这些问题通过采用如图 3-19 所示的布局可减至最小。图中背散射电子探测器分为两等分，以形貌信号为例，从 A 和 B 两部分探测器得到的剖面图是完全不同的，如果将两部分探测器的信号相加，由于它们的阴影效应相反，形貌信息相消，故只剩下原子序数的变化。另一种情况是两部分信号相减，由于两部分探测器的原子序数变化相同，相减使原子序数信号消失，所以只剩下了形貌的变化。比较探测器加(A+B)和减(A−B)的图像，能够将化学成分衬度与形貌衬度分开。这一设想可

进一步扩展为四等分探测器，会带来更大的灵活性。

· p. 240 ·

3.7.2.2 磁衬度

普通磁性材料如铁表面上没有明显的漏磁场，因为它们的磁化是沿着三个立方轴中的任何一个，总是靠近内部磁力线方向排列，因此在上述的二次电子成像模式中不产生任何磁衬度，但是其磁畴结构在背散射电子图像中能够观察到。图 3-20 是其示意图，试样表面向着入射束倾斜 45—60°，这样由于电子穿过内部磁力线时受到洛伦兹力的作用而偏转，产生了衬度。电子交互作用的体积依赖于磁力线的方向或是稍微移向或是离开表面，为此改变了背散射系数。只有当磁力线具有一个平行于倾斜轴的分量时，才能产生衬度，为此使试样沿它本身的轴旋转，将引起不同的磁化矢量从而产生衬度。图 3-21 是 Fe-Si 变压器芯材料的磁衬度，图中显示出经典的冷杉磁畴花样。背散射磁衬度的效应很弱，最亮区和最暗区间信号变化的量级为 1%或更小。由等式(3-8)看出，必须有大的入射束电流才足以产生合适的信噪比，因此它的空间分辨率差。在高入射束能量(大于 30keV)下进行操作能够使衬度得到一些改善，因为衬度的峰对峰值随 $E^{3/2}$增加。这一技术已应用于研究变压器芯材料、磁盘和计算机存贮器的薄膜记录头等。

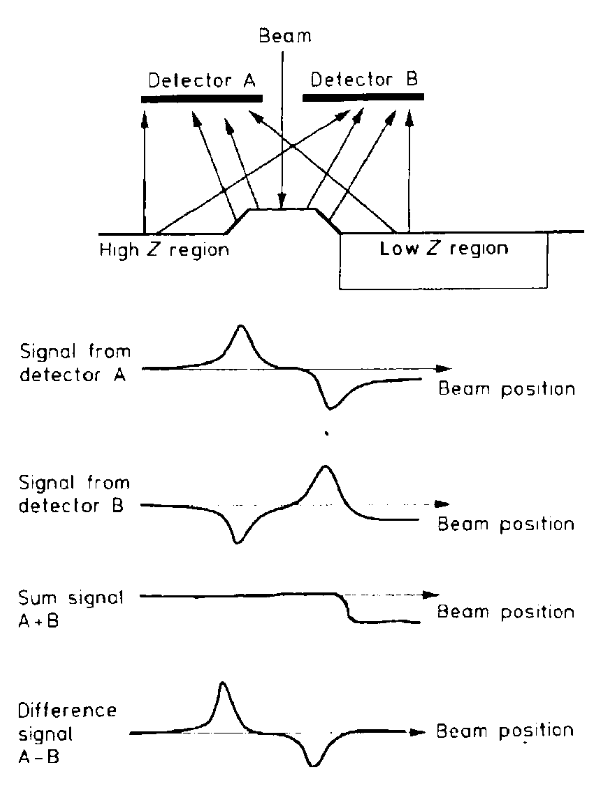


图 3-19 化学成分和形貌衬度背散射图像的分离探测器布局示意图

· p. 241 ·

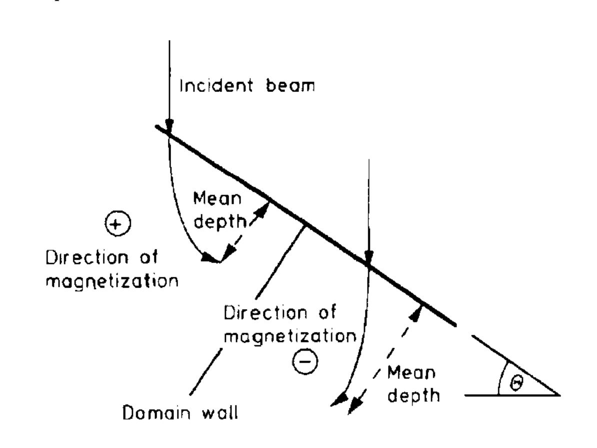


图 3-20 三维磁各向异性晶体的背散射成像模式中磁衬度的起源

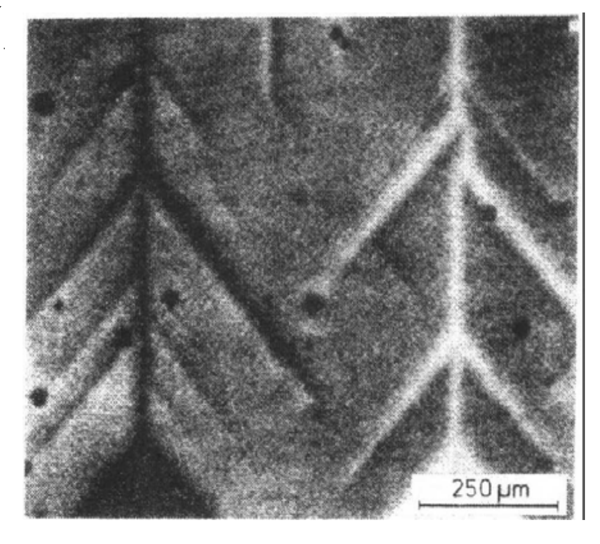
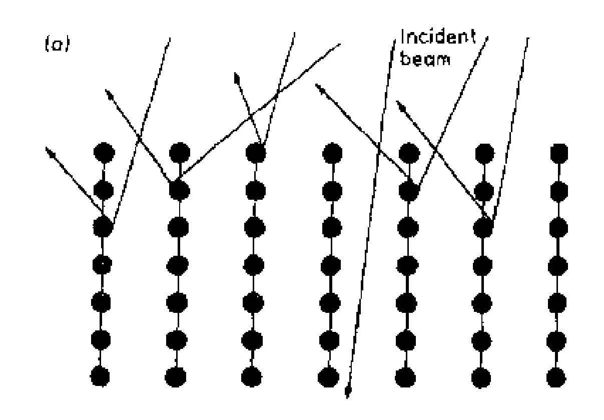


图 3-21 背散射磁衬度像，图中是冷杉特征磁畴花样，样品是 Fe-Si 变压器芯片材料，电压 30keV，样品倾斜 45°

3.7.2.3 电子通道图

在人们对材料科学的认识上，透射电子显微镜起了重要的作用，因为电子衍射技术用于研究材料的结晶学和晶体缺陷，如位错和堆垛层错等，它们决定了材料的基本性质。SEM 应用电子通道(ECP)技术也得到同类信息，非晶材料，如上述其背散射电子仅仅与样品的原子序数有关，而晶体材料的背散射电子产额还与入射束和晶格间的夹角有关，其原因如图 3-22a 所示，如果电子以任意角进入晶体，电子将很快地到达原子核附近，被背散射出晶格的几率大。如果电子沿晶格的某一对称方向运行[图 3-22(b)]，那么电子沿通道进入晶体，并且在它到达原子核附近之前已进入了相当的深度，从而背散射的几率较低(Joy 等，1982)。若入射角 θ 满足于布拉格定律，即 $\sin\theta=\lambda/(2d_{hkl})$，$\lambda$ 是电子波长，d_{hkl}是晶面间距，(hkl)为米勒指数。电压为 20keV 时，电子波长 λ 的数量级为 0.01nm，对于典型的晶面间距 0.3nm，布拉格角是 1°或 2°。如果电子束和样品表面的入射角也这样变化时，背散射产额将随之改变。如果入射角在二维尺度而不是一维尺度改变，那么背散射电子形成一个显示这些变化的分布图，它表示相对于入射束方向的晶体学对称性。只有在低放大倍率下观察时，电子束从试样的一边扫描到另一边，入射角将改变几度，这时电子束方向的变化才能满足上述条件。由于通道衬度仅仅产生于晶体顶部表面的 20 或 30nm 处，制备样品必须要仔细，通常试样要经化学清洁以除去任何污染，再经化学或电化学腐剂，以消除抛光和嵌样时残留的一些机械损伤。

• p. 242 •



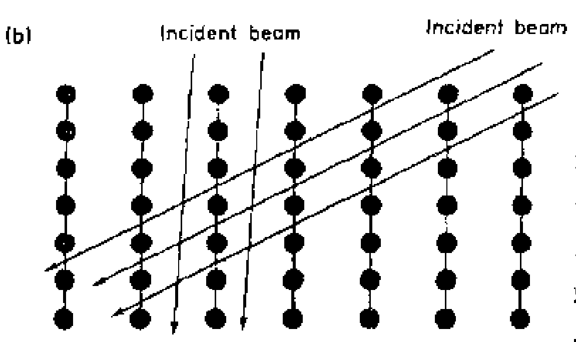


图 3-22 电子通道衬度的原理。(a)随机入射角产生的背散射；(b)入射方向沿着晶体对称方向进入试样

图 3-23 是四元半导体化合物铟磷化镓砷 InPGaAs 单晶的通道图，通道图由一些带组成，带的角宽度等于其布拉格角的二倍，它们相交于极。该例中，极具有一个彼此呈 45°镜面对称的四次轴，入射束沿着晶体的(011)轴通过，带的指数是{220}和{400}。在每种情况下，带都是平行于晶体表面上各自的点阵晶面的迹线。如果试样水平位移，图中通道图样不会改变，因为水平移动时晶体的对称性不改变。如果晶体旋转或倾斜，电子通道图样将移动，就像牢牢固定在晶格上。晶体倾斜一次，就产生一幅蒙太奇通道图，依次记录下来，就能反映出晶体所有可能的唯一对称条件。它也能显示出(Joy 等，1982)ECP 中的极与晶体立体投影图中的晶带轴相对应。这样，将未知取向晶体的 ECP 与蒙太奇图相比较，经过检验，就可以确定取向。

• p. 243 •

这一技术仅在大单晶体上适用，因为电子束扫描的整个区域必须具有相同的取向，

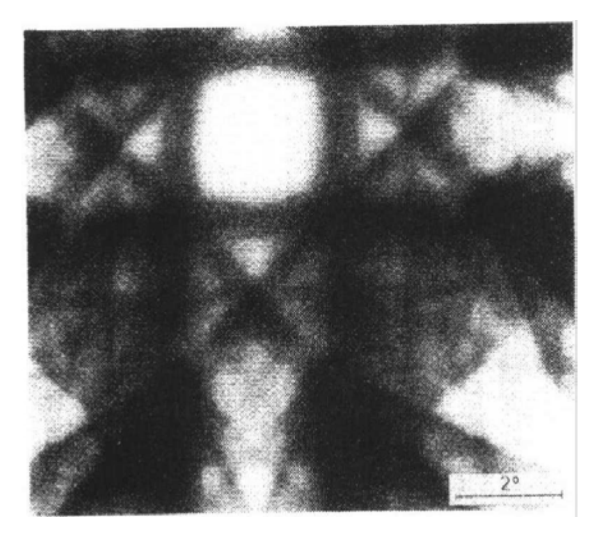
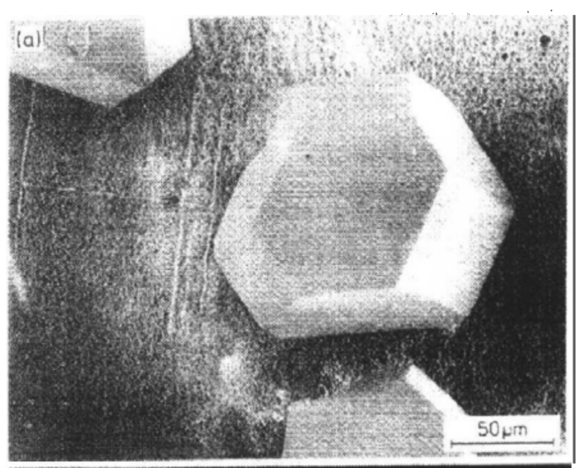


图 3-23 四元铟磷化镓砷单晶的电子通道图，晶体对称轴{011}



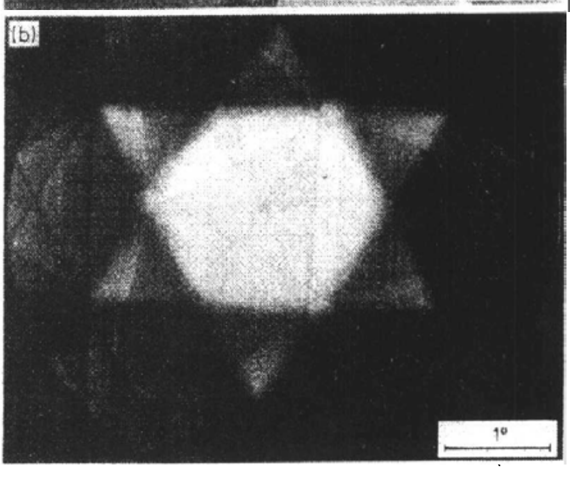
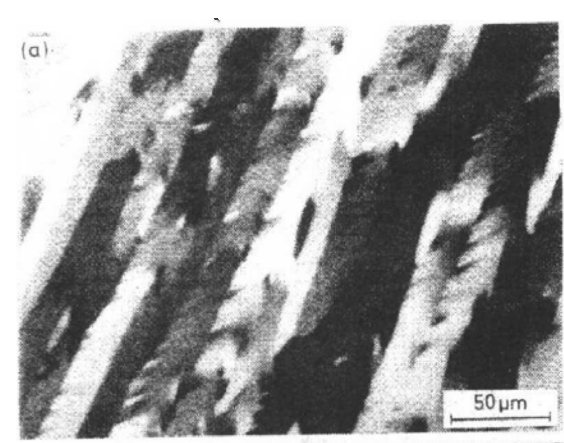


图 3-24 (a)人造金刚石小晶体的图像；(b)相应的选区通道图。顶部小平面的取向是{111}

为了克服这个局限性，发展了选区通道图技术(SACP)(van Essen 等，1970)，使 ECP 可从微米尺寸范围的样品中获取，电子束不再扫描试样的表面而是围绕着表面上的固定点摆动，因为 ECP 仅仅是由入射角的改变而产生的。现在从一个准确限定的区域中也同样产生了 ECP 图样，这时电子束稳定的保持在试样表面上。图 3-24 是应用这技术的简例，样品由人工生长金刚石小晶体组成。先观察上述的标准 SE 图像，选择一个具有发育良好的小平面结构的晶体[图 3-24(a)]，然后将 SEM 调到 SACP 模式，得到通道图[图 3-24(b)]，这时看到清晰的三次对称轴具有{111}极。若应用通常的 TEM 或 X 射线技术观察这类取向，将需要繁复的制备和处理试样。SACP 技术在研究断裂时有着特殊的价值，因为它可以直接去测定各种与断裂有关的取向关系(Newbury 等，1974；George 等，1989)。

图 3-25(a)是 Si 衬底上依次制备的 2μm 厚的氧化物层和热再生的 0.5μm 厚的非晶 Si 层的背散射电子图像，图中显示的是指状晶粒结构，它是在热线穿过表面移动再生过程中产生的。当熔区随加热器流动时，固-液界面以平行于线的移动方向脱出，ECP 效应的存在使不同晶粒间的衬度变化加剧，因为与每个晶粒的准确取向有关，它将是背散射稍多或稍少的信号。此图同时说明材料不是单晶体，但不能定量地确定晶粒之间有多大的角错配取向。然而，该区域的 SACP 检验[图 3-25(b)]得到的图能够鉴别是{110}极。进一步的研究表明，该极实际上是几个独立的角偏差为 1°的{110}极的叠加，这是由于选区跨越了两个晶粒间的晶界而造成的，每个名义上的{110}取向之间具有一个随机偏差。这一研究证实，快速再生长产生了一个严重织构的晶体，具有十分明确的表面法线取向，但在膜的平面上存在随机错配取向。为了获得同样的信息，可应用传统的技术，如透射电子显微镜，它需要冗长的减薄再生膜的制样过程，且试验结果的有效统计性较低，因为透射电镜



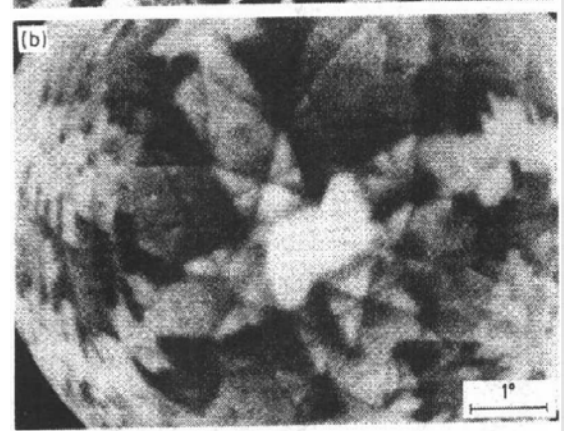


图 3-25 (a)氧化硅上再生长非晶硅的通道衬度图像，相邻晶粒间的亮度变化说明有角错配取向；(b)相同试样的选区通道图，显示平均取向是{110}，但相邻晶粒间约有1°的偏差

中观察的视场比 SEM 中的小得多，样品只有几个晶粒。X 射线的统计性也低，因膜和衬底两者均产生反射。而 ECP 的衬度只来自表面顶部 100nm 或更小的区域，完全没有衬底的复杂信息。

• p. 244 •

最后注意到，结晶缺陷周围的晶格畸变也能以通道模式成像，由于这种畸变小，在晶体中分布的区域也小，使其成像的电子光学条件是很苛刻的，近代的场发射 SEM 能够达到这种要求(Joy，1990)。辉钼矿 MoS_2 固体试样表面下 0.25μm 深度处单个位错的衬度示于图 3-26，位错图像的宽度由位错应变场的范围，以及电子探针本身的尺寸来决定。这种观察晶体缺陷的方法是重要的，不像标准的透射电子显微镜那样试样需要减薄，而且块状试样中观察到的缺陷组态更有代表性。

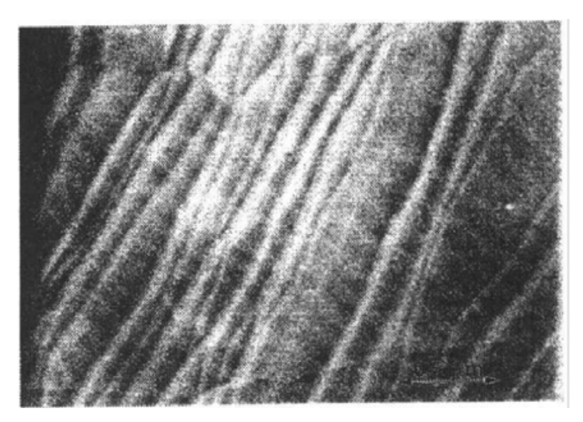


图 3-26 辉钼矿 MoS_2 固体试样中单个晶体位错的通道衬度图 40keV 的背散射像。JEOL JSM 890 场发射 SEM

3.7.3 其它衬度模式

• p. 245 •

在 SEM 中，除了以上讨论的电子成像模式外，还可以应用入射束与试样之间的其它类型的交互作用信息来成像。

3.7.3.1 荷集显微术

当观察的试样是半导体(或绝缘体)而不是金属时存在特殊的衬度模式，这是由半导体材料的特性而产生的。高能量的入射电子进入半导体时，激励电子穿过带隙进入空的导带，其后在满的价带上留下空穴(具有正电荷电子的性质)，产生了电子-空穴对。形成一个电子-空穴对所需的能量 e_{eh} 约是带隙的三倍，例如，Si 的 e_{eh} 是 3.6eV，能量 10kV 的单个入射电子能产生约 3000 个这种截流子对。在正常条件下，电子和空穴在很短时间内就能复合，约一微秒或更短。如果在试样上附加一偏加电场，由于电子和空穴分别携带着负、正电荷，在外电场的作用下向着相反的方向迁移，样品中这种电荷的迁移使外部附加回路中产生了电流，入射电子的这种效应使半导体产生了局部的导电性即电子束感生电导

(EBIC)。若通过外部电源电压产生电场，这种效应就是熟知的β电导率。但是，在P-N结附近，有一个空间电荷耗竭区与伴生电场在一起。当电子束射入结区时，电子-空穴对被耗竭场分开，若用一根导线将P-N结短路，那么回路中产生电流，即荷集电流。如果电子束是离开结区，那么截流子在它们被分开产生电流之前，必须首先扩散回到耗竭区，测量的荷集信号将随少数截流子扩散长度所确定的速率而下降。

将荷集电流放大用于成像，就产生了一个新的十分有用的成像模式，应用于半导体材料和完整的固体电路的研究中。图3-27是GaAs晶片产生的荷集图，晶片的表面上已形成了Schottky位垒(即薄金膜)，从而产生了必要的收集场，耗竭区向下扩散已进入材料中几个μm的深度处，而横向扩展到位垒的全部范围内，图像的衬度与电激活的位置有关，如杂质缀饰的位错和堆垛层错等。这些特征将增强截流子的局部复合率，引起外部聚集电流的下降，荷集模式提供了直接观察半导体材料中单个晶体缺陷的方法。

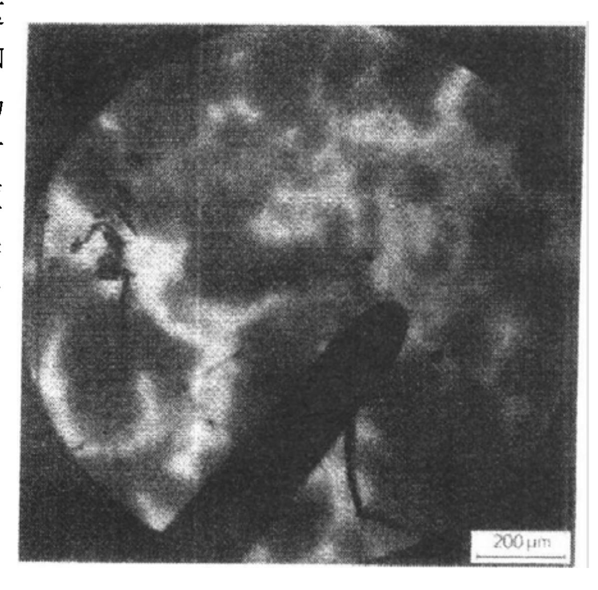


图3-27 GaAs晶片的荷集图。亮区是晶体表面上形成的Schottky位垒的界限，暗的云雾区是局部集中的杂质，暗线是缺陷，黑尖棒是与Schottky的电接触点

• p. 246 •

3.7.3.2 阴极发光

上述电子-空穴对复合时释放的能量，其中一部分以可见光或电磁波中的红外线从试样中辐射出来，已知这种光发射称作阴极发光。如同其它成像模式一样，阴极发光也可以收集和放大用于成像，但一个主要的问题是阴极发光的光子产额太低，每10^6个入射电子大约只产生1个光子，所以光信号很弱，必须采用最佳的光学收集系统。典型的光学收集系统是采用一个椭圆反射镜，试样位于其一个焦点处，常用冷光电倍增器作为探测器放在另一个焦点处。这种装置能够收集约20%—40%的发射光，当需要作谱分析时，探测器采用光导管，它使光直接进入相应的光谱仪的狭缝中。

阴极发光信号的空间分辨率由束交互作用的体积所决定，它的数量级为R_{BS}[等式(3-12)]，不受常用光学显微镜的衍射分辨率所限，因为没有成像透镜。由于阴极发光信号弱，束流必须要大，故实际上分辨率通常是由产生一个合适的信号水平所需的探针直径来决定的，典型的值为1μm或更大些。

阴极发光信号的强度和谱分布与几个因素有关，半导体的带隙能量处出现主峰，但是主峰的位置在试样温度升高时将产生位移和变宽，所以测量谱时，常常将试样放在液氮(77K)或更低的温度下。阳极发光辐射的产生与复合的无辐射相竞争，例如那些深的俘获，然而杂质的存在增强了辐射复合的效率，因此总的光强度随着半导体中掺杂水平单值地变化在几个数量级以上，为监控材料中的掺杂提供了精确、便利的工具。正如荷集图像

那样，电激活缺陷将作为无辐射复合的局部中心，导致发射光输出的下降。图 3-28 是具有应变诱发位错的 GaAs 晶体阴极发光图，在图中应变诱发位错为暗线。得到的信息可与荷集图相比，但它不需要外加电场、P-N 结或 Schottky 位垒。

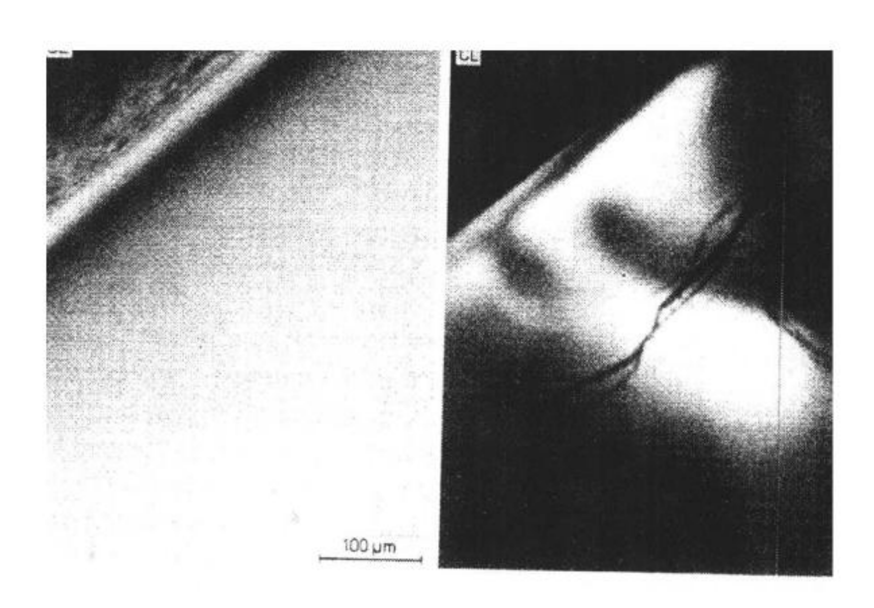


图 3-28 GaAs 晶体的阴极发光像，应用试样的全部发射光，图中的暗线是应变诱发的晶体缺陷

• p. 247 •

自然界存在的许多矿物和生物材料中也能观察到阴极发光现象。这种情况下光谱往往是很复杂的，每一个谱峰都与一个特殊的原子键激发有关，原则上讲阴极发光是检验原子键的一种工具。但是许多情况下，在获取好的数据前，由于入射束电离产生的辐照损伤已导致键的破坏。

3.7.3.3 特征 X 射线[1)]

最后需要提到的交互作用是特征 X 射线的产生。它是由入射电子电离的原子衰变回到基态时产生的，因为 X 光子携带的能量是判定原子离化的唯一特性，所以 X 射线的检测可以确定化学属性。X 射线产生的效率很低，10^4 个入射电子产生 1 个光子。最常用的探测器是固体能散 X 射线谱仪。它具有相当高的收集率(≈1%)，探测的计数率可达到每秒几千个光子的量级。当它与脉冲高度分析器(多道分析器)相连接时，可实时显示出 X 射线光谱，对试样上电子束轰击的任何区域进行快速的元素定量显微分析。X 射线微分析的空间分辨率也受到入射束交互作用体积的限制，因为只要能量大于所测线系的临界激发能的所有电子都能激发产生这种 X 射线。入射能量为 20keV 时，空间分辨率为 1—2μm 量级。

X 射线显微分析与上面介绍过的各种成像模式的联合，是科学领域里非常有用的研究技术。大多数新的扫描电镜都配置了进行 X 射线分析的装置，关于这一课题详细、深入的描述放在本卷的其它章节。

1) 原文为荧光 X 射线，与文中介绍的内容不符。——译者注

3.8 有害的束交互作用

· p. 248 ·

虽然样品和入射电子束间的交互作用提供成像衬度的信息。可是还有其它一些同样强的交互作用没有意义。电子束是电离辐射的强源，有人描述说(Grubb 和 Keller，1972) SEM 中试样受到的辐射几乎与一个 10M 氢弹相距 30m 处受到的辐射一样强。该效应在观察金属、陶瓷和半导体试样时可以勿略，但对聚合物和生物材料是十分有害的。因为电离能够导致这类材料中键的破坏和错联，可以说辐照损伤是应用 SEM 研究这类材料形貌的严重障碍。辐照损伤的程度与束沉积在每单位体积的能量有关，假设电子束交互作用的体积近似等于直径为 R_B 的球[参考等式(3-12)]，那么能量密度 E_D 为

$$E_D = E/R_B^3 \tag{3-14}$$

将等式(3-12)代入上式，得到 E_D 随 E^{-4}变化，这说明入照束能量高时，虽然辐照损伤的物理范围比较大，但是沉积的能量，以及由此产生的损伤程度在束能量减小时却迅速地增加。

试样在电子束的其它间接作用下也会发生变化，假若被照射的试样表面是不清洁的，例如用手接触过试样表面或者真空泵回油等，都会在试样表面覆盖上一薄层油膜，当电子束穿过油膜薄层时，层将开裂并形成低级别的聚合物，它们的导电性差，从而产生了电荷堆积和径向静电场，使污染穿过表面向被检验的区域进一步加剧，在几秒钟内污染区就可达到 5—50nm，使表面细节模糊不清，妨碍了显微分析。此外，样品的热效应引起的直接损伤，除了热传导非常差的材料、在直径大、电流高的电子束下观察的情况外，一般是比较少的。对于典型的亚微米直径的电子束，它附近的温度梯度是如此之大，几乎所有的材料都存在着足以防止局部过热的径向热流。最后，应注意的是在少数电阻率极高的材料中(如玻璃)，在电子束轰击下样品会带电，从而电介质被击穿而造成机械损伤。

3.9 结　　语

SEM 是目前显微镜中应用最为广泛的，它具有空间分辨率高、景深大和分析能力强等特性。今天，SEM 已成为分析和阐明材料显微组织的理想工具。

3.10 参 考 文 献

George, E. P., Porter, W. D., Joy, D. C. (1989), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 133*, 311.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P. E., Joy, D. C., Fiori, C. (1981). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New York: Plenum Press.

Grubb, D. T., Keller, A. (1972), *Proc. 5th European Cong. on Electron Microscopy*. London: Institute of Physics, p. 554

Holt, D. B., Joy, D. C. (1990), *Application of SEM in Semiconductor Science*. London: Academic Press.

Joy, D. C. (1989), *Scanning 11*, 1

Joy, D. C. (1990), in: *High Resolution Electron Microscopy of Defects in Materials*: Sinclair, R. (Ed.). Pittsburgh (PA): Materials Research Society, Symposia Series No. 183, p. 199.

Joy, D. C., Jakubovics, J. P. (1968), *Phil. Mag. 17*, 61.

Joy, D. C., Newbury, D. E., Davidson, D. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, R81.

Joy, D. C., Romig, A. D., Jr., Goldstein, J. I. (1986) *Principles of Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, Chapter 2.

Knoll, M. (1941), *Naturwissenschaften 29*, 335.

Lane, W. C. (1970), *Proc. 7th Ann. SEM Symposium*: Johari, O. (Ed.). Chicago: IITRI, p. 42.

Newbury, D. E., Christ, B. W., Joy, D. C. (1974), *Met. Trans. 5*, 1505.

Oatley, C. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, R1–13.

Rose, A. (1948), in: *Advances in Electronics*: Marton, A. (Ed.). New York: Academic Press, p. 131.

Starke, H. (1898), *Ann. Phys. 66*, 49.

van Essen, C. G., Schulson, E. M., Donaghay, R. H. (1970), *Nature 225*, 847.

一般阅读资料

Chapman, J. N., Craven, A. J. (1983), *Quantitative Electron Microscopy*. Edinburgh: SUSSP.

Joy, D. C., Romig Jr., A. D., Goldstein, J. J. (1986), *Principles of Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press.

Kirschner, J., Murata, K., Venables, J. A. (Eds.) (1987), *Physical Aspects of Microscopic Characterization of Materials*. Chicago: Scanning Microscopy International.

Lyman, C. E. (1990), *Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis and Analytical Electron Microscopy*. New York: Plenum Press.

Newbury, D. E., Joy, D. C., Echlin, P., Fiori, C. E., Goldstein, J. I. (1986), *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Plenum Press.

Ruska, E. (1980), *Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy*. Stuttgart: S. Hirzel Verlag.

Watt, I. M. (1985), *Principles and Practice of Electron Microscopy*. Cambridge University Press.

4 X射线衍射

Robert L. Snyder
Institute for Ceramic Superconductivity, New York State
College of Ceramics, Alfred University, Alfred, NY, U. S. A.
（吴玉琨 译）

目录

符号与缩语表

$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$、	单胞边平移矢量
$\boldsymbol{a}^*$，$\boldsymbol{b}^*$，$\boldsymbol{c}^*$	倒易单胞平移矢量
B、B_{ij}	德拜-沃勒温度因子与张量分量
c	光速
$\boldsymbol{d}_{hkl}$	面间距矢量
$\boldsymbol{d}_{hkl}^*$	倒易单胞面间距
E	能量
e	电子电荷
F_{hkl}	结构因子
F_i	来自近邻原子的背散射振幅
F_N	对第 N 条谱线计算的 Smith，Snyder 拟合优值
f，f_0	原子散射因子
$\Delta f'$，$\Delta f''$	反常色散散射分量
$g\ (r)$	径向分布函数
G	高斯函数
h	普朗克常量
hkl	米勒指数
I	强度
I_0	入射强度
$I_{i\alpha}$	物相 α 第 i 个反射的强度
I^{rel}	以 100 为标度的相对强度
$K_{\alpha 1}$、$K_{\alpha 2}$、K_{β}	特征 X 射线发射线
$\boldsymbol{k}$	波矢(数值为 $2\pi/\lambda$)
L	阿伏伽德罗常量
L	洛论兹函数
Lp	洛伦兹偏振修正
M	晶向多重性因子
M_{20}	de Wolff 拟合优值
m_e	电子质量
N_i	第 i 个配位壳层的原子数
P	仪器效应引起的线形，W 与 G 的卷积 $W*G$
Q_{hkl}	$10^4\boldsymbol{d}_{hkl}^{*2}$

R, r	距离
$RIR_{\alpha,\beta}$	物相 α 相对于物相 β 的参考强度比
S	样品衍射的线形
S_α	物相 α 的 Rietveld 标度因子
u	振幅的均方根
V	单胞体积
V	加速电压
W	原子量
$W * G$	波长与仪器线形
X	重量分量
x	厚度
x, y, z	原子的分数坐标
Z	单胞中无对称单元数
z	核电荷
α, β, γ	轴间夹角
$\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$	倒易单胞轴间夹角
β	衍射峰半高宽
$\beta_\varepsilon, \beta_\tau$	应变和晶体尺寸引起的峰展宽
ε	残余点阵应力
θ	布拉格衍射角
θ_m	单色器的衍射角
λ	波长
λ_{SWL}	X 射线管发出的短波波长限
μ	X 射线线吸收系数
μ_0	无近邻原子时原子的吸收
μ/ρ	质量吸收系数
ν	频率
$\bar{\nu}$	波数
ρ	密度
$\rho(r), \rho(xyz)$	r 或 xyz 处的电子密度
σ_r	吸收原子间的位移
τ	微晶体尺寸
ϕ	位相角
ψ	波函数
ω	荧光产额
χ	EXAFS 相干函数
BNL/NSLS	Brookhaven 国家实验室国家同步加速器光源
CD-ROM	密盘只读存贮器
CVD	化学气相沉积

EDD	电子衍射数据库
EDS	能量色散谱学
EISI	元素和面间距索引
EXAFS	广延 X 射线吸收精细结构
FET	场效应晶体管
FOM	拟合优值
ICDD	衍射数据国际中心
IUPAC	纯粹与应用化学国际联合会
MCA	多道分析器
PC	台式计算机
PDF	粉末衍射卡片
PHA	脉冲高度分析器
PSD	位置敏感探测器
RDF	径向分布函数
WDS	波长色散谱学
XRD	X 射线衍射
XRF	X 射线荧光
ZBH	零背底样品托

4.1 引　　言

X 射线衍射对于 20 世纪科学起着奠基石的作用，它的发展推动了固体科学的发展，并使人们对化学键有了更多的了解。本文将介绍材料科学中应用 X 射线分析必须掌握的基础知识。重点放在 X 射线在表征材料方面的应用。并注意介绍现代计算机辅助手段在这些分析方法中的作用。

4.2　X 射线的本质

X 射线是一种具有较短波长的高能电磁辐射。当把 X 射线看成波时，它是一个随时间变化的正弦式振荡的电场，其垂直方向是一个类似变化的磁场。另一种描述是认为它是称之为光子的具有确定能量的粒子。所有的电磁辐射均用能量 E，波长 λ(即峰间距)或频率 ν(每秒通过一个点的峰数目)来表征。测量辐射能量最普遍的变换关系式为

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \tag{4-1}$$

$$E = h\nu \tag{4-2}$$

式中 c 是光速，h 为普朗克常量。光谱学家们通常利用波数，特别是像微波和红外这类电磁谱中的低能区域。波数($\bar{\nu}$)等于频率被光速除，即

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{c/\lambda}{c} = \frac{1}{\lambda} \tag{4-3}$$

X 射线检测最常用的单位是埃(Å)，$1\,\text{Å} = 1\times10^{-10}\text{m}$。最近，IUPAC 公布应以 nm($1\times10^{-9}$m)为标准单位。但我们这里仍运用传统的埃单位。以电子伏特为能量单位，以埃为波长单位，其关系式为

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda_{\text{cm}}} = \frac{12396}{\lambda_{\text{Å}}} \tag{4-4}$$

电子伏特也不是 IUPAC 批准的标准能量单位，他们公布的标准能量单位是焦耳，两者之间的变换关系式为

$$1\text{eV} = 1.602\times10^{-19}\text{J} \tag{4-5}$$

值得注意的是，尽管 IUPAC 宣布了标准单位，但结晶学家或光谱学家从来不用焦耳，只有少数工作者采用纳米，不用埃。表 4-1 列出了按波长范围对电磁波谱的分段。

表 4-1　电磁波谱各波段的波长、波数与能量

物理量	单位	红外	紫外	真空紫外	软 X 射线	X 射线	硬 X 射线	γ
波长	Å	10 000	1000	100	10	1	0.1	0.01
波长	nm	1 000	100	10	1	0.1	0.01	0.001
波数	cm^{-1}	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8	10^9	10^{10}
能量	eV	1.24	12.4	124	1239.6	12.4keV	124 keV	1.24MeV
能量	J	2×10^{-19}	2×10^{-18}	2×10^{-17}	2×10^{-16}	2×10^{-15}	2×10^{-14}	2×10^{-13}

• p. 257 •

4.3　X射线的产生

自然界中有四种基本机制可以产生X射线，这些机制与宇宙间存在的四种基本作用力有关。作用到物体上的任何一种力，都是潜在的能源。物体运动，产生动能。在高能核碰撞过程中，弱核力和强核力结合，可产生众多波长的辐射和亚原子粒子，其中也包括X射线，但它的应用价值不大。万有引力也产生X射线，在形成物质的过程中产生中子星和黑洞，它们产生的X射线可在天文距离上进行探测，这在表征材料的实验室中无应用价值。实验室中利用的X射线是库仑力产生的。

4.3.1　同步加速器辐射

粒子加速器的运行原理是基于当一个带电粒子通过一个磁场时，要受到一个垂直于运动方向和磁场方向的力，借助一个弯曲的磁体，粒子做曲线运动，并被加速。给磁体补充能量，粒子束就能够环绕一个闭合回路连续地被加速。被加速(减速)的带电粒子将产生电磁辐射。当粒子被加速到GeV范围时，将产生X射线辐射。同步加速器是一个粒子加速装置，利用弯曲的磁体引起带电粒子束在一环形(实际为一多边形)通路中运动。

目前世界上已有多台同步加速器装置，用于产生极强的连续(白色)X射线辐射，其波长从百分之几到数百埃。近年来，利用这类辐射源的研究者不断增多。波长的可选性及光源的超高亮度为在更广的范围内研究新的表征方法提供了条件。增添摇束器和波荡器的磁性装置，会使粒子束在弯曲的磁体中上下摆动，可使X射线强度增加10^{12}倍。此外，因为X射线是由于带电粒子飞行产生的，经过窗口的时间只有几纳秒，在纳秒范围内进行时间分辨的研究，就变得容易进行。请参看由Sherwood等人所写的有关同步加速器辐射一章。那里提供了有关同步加速器技术的诸多资料。

4.3.2　现代X射线管

• p. 258 •

在实验室里产生X射线的常用方法是利用Coolidge发明的真空管(1913)。图4-1表示出了一种现代的真空管，它的功能如图4-2所示。管内有一个钨灯丝阴极，用5—15V的交流电压加热。阳极是由宽范围的纯元素做成的水冷靶。在5000—8000V的电压下，电子在真空中被加速，并产生如图4-3表示的光谱。当被加速的电子到达靶时，受到靶原子中电子的排斥而减速或停止运动。使电子减速，并保持能量守恒，唯一可能的办法是电子必须以辐射的方式损失掉它的能量。与X射线有关的早期发现者大多出自德

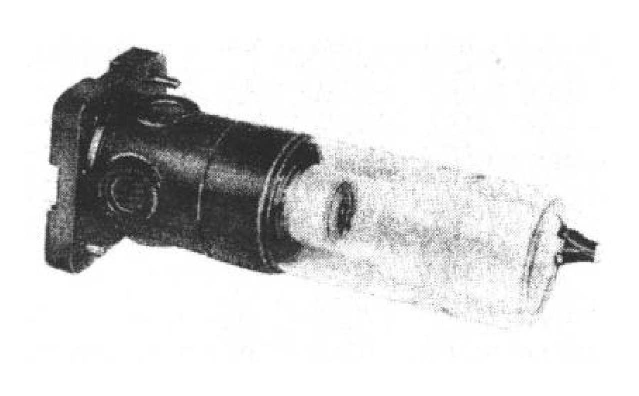


图4-1　现代密闭式X射线管
(蒙Siemens AG公司同意)

国，如曾在 Munich 大学工作的 Röntgen，是 X 射线的发明人（发现地在 Würzburg），在该大学工作的其他人，如 Von Laue 和 Ewald 对推动 X 射线进一步发展均做出了巨大的贡献。

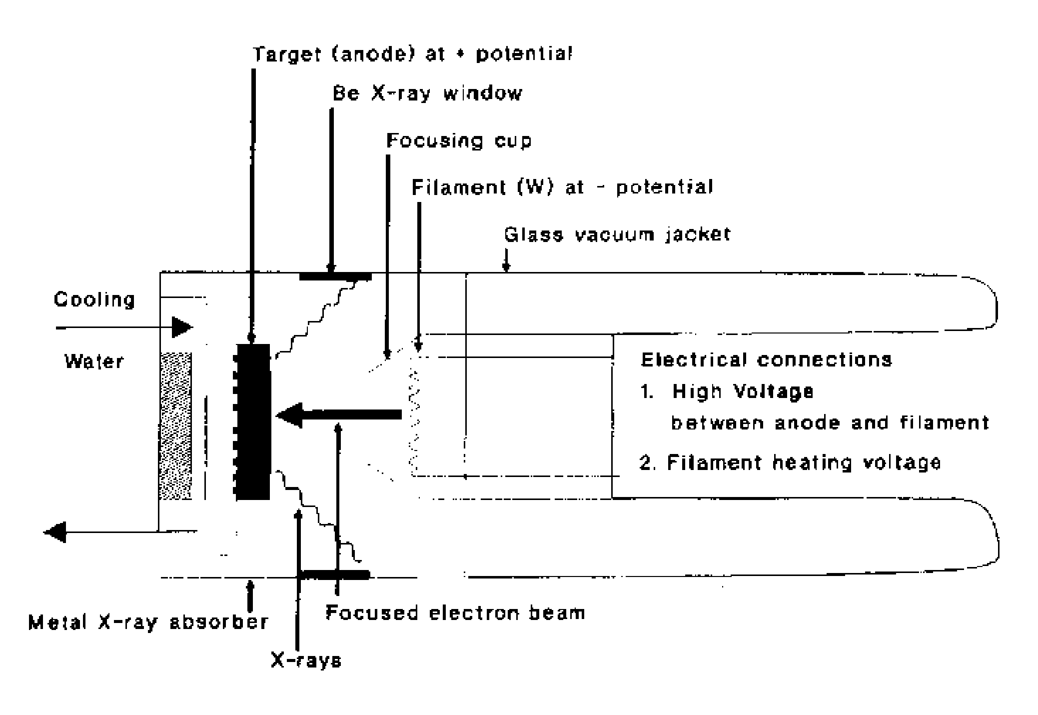


图 4-2 X 射线管结构示意图

• p. 259 •

由这种 X 射线管发射的光子的最大能量对应于靶电子终止加速电子运动的碰撞。电子的动能是 e 与 V 的乘积，e 是电子的电荷，V 是加速电压。如果这个能量完全转换为光子的能量 $h\nu$，那么，在连续谱中光子的短波长限（λ_{SWL}）为

$$\lambda_{SWL}(\text{Å}) = hc/(eV) = 12398/V \tag{4-6}$$

叠加在 X 射线管白光辐射上的是一些非常窄的锐峰。Moseley 首先说明这些峰线的波长是靶材料原子数的函数。就像台球碰撞那样，它们来自于加速电子撞走靶原子的内层电子。下面较完整地描述这个过程。顺便指出，内壳层"光电子"既可被电子撞走，如在 X 射线管中那样，也可被光子撞走，像在 X 射线光谱仪中那样，产生的辐射线是相同的。大部分 X 射线实验都使用这些几乎单色的辐射线。

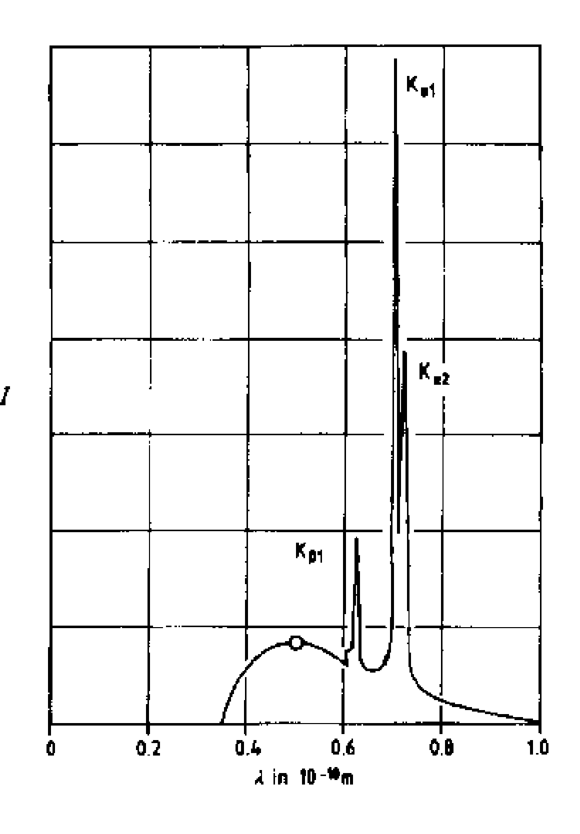


图 4-3 钼靶 X 射线管发射的光谱

4.3.3 实验室用高强度 X 射线装置

目前通用的 X 射线管利用一个杯把钨丝架罩起来，它处在比阴极钨丝负几百伏的电压下，钨丝发射的电子受到排斥而聚焦到靶上。实际的焦斑是一条长度约 2cm 的线，相当于灯丝的长度。强度的定义是单位时间通过单位面积的光子流，因此，把电子聚焦在较小面积上会增加强度。改变设计参数，可制造产生高强度 X 射线的"细聚焦"和"长细聚焦"X 射线管。电子碰撞能量的 98％消耗于产生热量。X 射线强度的提高受防止靶材料熔化的冷却系统的效率限制。

可从管子的四个方位观测 X 射线，有两个方位发出的 X 射线来自灯丝的线投影。另两个方位发出的 X 射线对应灯丝投影线的端部，它给出一个点焦斑(实际为菱形)，偏离靶面 3—6°观测时，其尺寸约 $1mm^2$。偏离角越大，X 射线束越发散，从而降低实验分辨率。减少偏离角，会降低 X 射线强度，但由于减少了束的发散度，可提高实验的分辨率。

• p. 260 •

细聚焦 X 射线管利用聚焦杯把电子束压缩成一个点焦斑，其直径可小到 10μm。这种 X 光管用于那些要求高强度 X 光束以及小照射区域的实验，且这种管子的靶材通常是可更换的。另一个比较通用的增加 X 射线管强度的方法是通过旋转靶子，避免其熔化而增加靶功率。这些旋转阳极管连续地把冷金属转到聚焦电子束的轰击位置上。这种装置的功率高达 18kW，而一个密闭式 X 光管只有 1.8kW。它们产生非常强的 X 射线束，但由于高速驱动马达必须置入真空中，在机械上会遇到困难，所以常规连续运行还有一些困难。近些年来，这些装置已经比较普遍，而且比较可靠。

产生 X 射线的最后一种实验室方法是用一个非常大的电容器把电荷储存起来，在极短的时间内把电荷释放给靶。这些闪光式 X 射线装置，在几百 kV 的电压范围内，可达到的峰值电流为 5000A。这种极强的 X 射线闪光仅能保持数纳秒，尽管时间如此之短，实验工作者仍然能在如此短暂的时间窗口内完成某些非常精细的实验。

4.4 X 射线与物质的相互作用

图 4-4 给出了一个测量 X 射线被物体吸收的实验布局。准直入射束中的 X 光光子不能到达探测器的现象叫吸收。大多数吸收机制都涉及光子能量向其它形式的转换，有些光子的方向还会发生变化。在讨论中只考虑强度为 I_0 的单色束，探测器只能探测原有能量的 X 射线。下面介绍 X 射线通过物质时将会发生的几种现象。

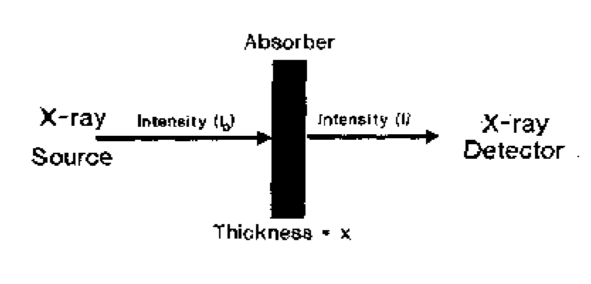


图 4-4 简单的吸收实验

4.4.1 无相互作用

所有 X 射线与原子相互作用的基本原因是原子中的束缚电子被 X 射线电磁波的振荡电场加速。任何相互作用的几率都随电磁波能量的增加而减小。相互作用的几率近似地与波长的立方成比例，因此，短波长光子容易穿过物体，而长波长的光子易被物体

吸收。一个极限情况就是X射线通过物体时可不发生任何相互作用。

相互作用几率的简单立方关系由于共振吸收现象而遭到破坏。当入射辐射的能量恰好等于原子两个状态之间允许电子跃迁的一个量子能量时，就会出现吸收几率有较大的增加。当光子能量达到原子中某个电子的离化势时，吸收就会陡然的增加，此时引起一系列的吸收边，如图4-8所示。

4.4.2 转换为热量

热量是原子运动的度量。物质中的热量可以存储在原子或分子的平移、旋转和振动的能量状态中，也可以存储在原子的各激发态中，以及存储在金属中相对自由的电子运动中。在绝缘体中，光子转换为热量的主要机制是激发点阵改变振动模式。

• p. 261 •

任何点阵都有两类振动模式，一类是声学振动模，它是因受到机械力的作用引起的，例如受到打击，或者有一个入射的声波；另一类是光学振动模式，光学振动模是以原子振动时偶极矩发生变化为特征。点阵中电场的这种变化允许这些模式与光子的电磁场相互作用，因此，X射线光子可以激发一个光学点阵振动模，此时观察到热量的变化。点阵振动模的量子叫声子，它与光子之间的耦合效率，不仅依赖于点阵本身，也依赖于入射光子的能量。因此某些样品被X射线加热所产生的热量会多于另一些样品。

X射线吸收声子也会获得能量。点阵振动模的能量为0.025eV数量级，一个Cu K_α光子的能量是8keV，因此，入射X射线束的变化相当小，很难以此研究来了解固体的声子结构。拉曼光谱和热中子散射适合于进行这类研究。光子与声子相互作用使光子能量发生变化，以热漫散射方式形成实验背底。

4.4.3 光电效应

在光子-电子相互作用中，如果光子的能量等于或大于核对电子的束缚能，则电子就可以吸收光子的全部能量而被离化，如图4-5所示。自由了的电子将离开原子，其动能等于入射光子与电子的离化势之差。当然，这种高能电子会继续产生一些光子，但这种二次光子的能量较低。图4-4说明的实验是假设探测器只记录与入射单色光具有相同能量的脉冲，因此，这些能量较低的二次光子或荧光光子就未包括在测量的强度中。

4.4.3.1 荧光

由于失去最内层的K或L壳层电子而离化了的原子，将处于极不稳定的状态。如果空位占据某一低于价电子壳层的轨道，高于空位的所有轨道上的电子，将在一瞬间进行重新分布。从较高轨道来的电子将级联式填充这个空位，这个过程将发射二次荧光光子，如图4-6所示。各电子轨道之间的能隙是固定的，由量子力学定律确

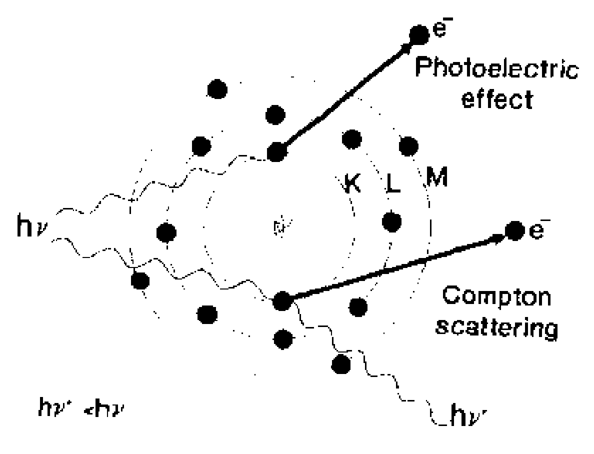


图4-5 光电效应和Compton效应

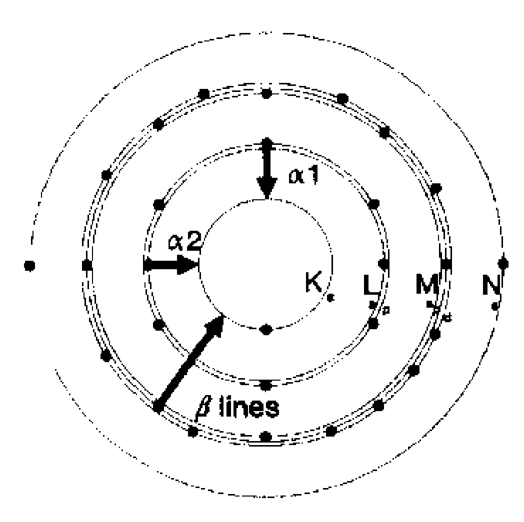


图 4-6　从离化原子发射的荧光

定。因此，电子落入能量较低轨道（更靠近原子核）时发射的光子将具有确定的能量，它只依赖于原子核中质子的数目。任何元素的荧光光子都将具有该元素的特征 X 射线波长。

• p. 262 •

如果离化电子来自 K 壳层，那么 L_p、L_α 或 M 电子就会以不同的几率落入 K 壳层，产生的发射光子分别称为 $K_{\alpha1}$、$K_{\alpha2}$和 K_β。对于 Cu 原子，这三种跃迁几率大致分别为 5∶2.5∶1。这些谱线的能量都低于引起离化的入射 X 射线的能量。荧光光子的研究称为 X 射线荧光光谱术（XRF）。这个技术可用于快速定性分析材料中所含的元素，考虑影响荧光强度的因素后可进行成分的定量分析。本卷第 9 章 Jenkins 详细地描述了这个方法。

4.4.3.2　俄歇电子的产生

光电子产生过程中，一个特殊的二级效应是发射俄歇（发音为 oh-jay）电子。一个内壳层电子移出后会产生光子，有时该光子又会被外壳层价电子所吸收。例如一个 K 壳层电子吸收入射X射线而离开原子。一个L壳层的电子就会落入K壳层而填充空位，引起发射一个 K_αX 射线光子。这个光子在离开原子之前，又被价电子吸收并飞离原子，留下的是一个双重离化的离子。第二次离开原子核的电子即为俄歇电子，图 4-7 描述了这个过程。

• p. 263 •

俄歇电子的动能与使 K 电子离化的 X 射线光子能量无关。可产生 K 空位的 X 射线都能引发具有固定动能的俄歇电子。这个非常特殊的动能等于 K_α 或 K_β 光子能量与原子核对该电子的束缚能之差。俄歇电子的研究叫做俄歇谱术。可用于精确测量包括价电子在内的化学键能，也可测量化学键之间微细的能量差。Lou 在本书 2B 卷第 13 章给出了有关表征方法的完整描述。

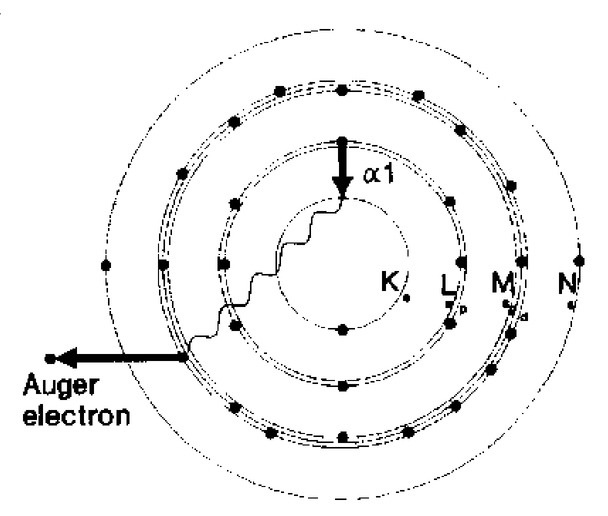


图 4-7　离化原子发射的俄歇电子

4.4.3.3　荧光产额

产生特征 X 射线的效率是吸收体中元素原子序数 z 的函数，可用一个称为荧光产额（ω）的量来测量这个效率。对于一个给定的光谱系，它等于产生的光子数与空位数之比

$$\omega = \frac{z^4}{A + z^4} \tag{4-7}$$

式中，A 是一个常数，对 K 系 X 射线为 10^6 数量级，对 L 系 X 射线为 10^8 数量级。当原子序数减少时，荧光产额逐渐接近于零，因此，普通的 X 光荧光法很少用于分析比钠还轻的元素。这种效率变差的原因是：当吸收体的原子序数减少时，它的特征 X 射线光子有更多的可能再次被吸收，而引发俄歇电子。因此，产生俄歇电子的效率与产生（荧光）特征 X 射线的效率成反比，后者是原子序数的函数。现代的高真空波长色散谱仪（WDS）已经能够观察，甚至定量分析像铍这样原子序数较低的元素。

4.4.4 康普顿散射

图 4-5 还描述了光子与电子之间非弹性碰撞的现象。入射光子的部分能量被电子吸收，电子被激发。再次发射出的光子即康普顿光子。它的方向改变，能量降低，与原入射光子无任何位相关系。这个过程称为非相干散射。散射光子波长的增加与散射光子和康普顿电子之间的夹角有关，

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos 2\theta) \tag{4-8}$$

非相干辐射强度 I_{Compton}的表达式为

$$I_{\text{Compton}} = Z - \sum_{j=1}^{\text{number of atoms in unit cell}} f_j^2 \tag{4-9}$$

式中，f 用来量度一个原子对 X 射线的散射能力，它与原子中的电子数目有关（见 4.7.7.2 节）。当 θ 为零时，$f=Z$，随着 θ 的增加，f 下降。当 Z 增加时，f^2 会迅速增大，因此康普顿散射强度会随散射物质原子序数的增加而减少。

4.4.5 相干散射

物质吸收 X 射线的最后一个重要机制是导致衍射现象的相干散射。相干散射类比于光子与电子之间的理想弹性碰撞，光子与电子碰撞只改变运动方向，不把能量传递给电子，在新方向上运动的光子与入射光子具有相同的位相和能量，这就是引起衍射现象的相干散射。由于入射光子改变了方向，在图 4-4 中的探测器就接收不到这些光子，所以相干散射也被认为是一种吸收机制。

• p. 264 •

这里可能使读者感到迷惑，按量子力学定则受原子束缚的电子具有确定的能量，这样一个电子为何能被具有某种任意能量的光子电场加速，并瞬时吸收其能量呢？其原因来自测不准原理。按此原理，在一个趋于零的时间间隔内，电子可具有大的能量。对于相干散射来说，因为没有位相移动，电子可在零时间内吸收并再发射原光子的能量。在零时间内，电子可具有任意能量值。

4.4.6 吸收

如图 4-4 所示的大量实验表明，当具有确定波长的电磁波被各类物质吸收时，均遵守下面的方程式

$$I = I_0 e^{-\mu x} \tag{4-10}$$

或者

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\mu x \tag{4-11}$$

式中，I_0 是入射 X 射线束强度，I 是探测器处的束强度，μ 是线吸收系数(cm^{-1})，x 是物体的厚度(cm)。对于一个确定的波长，I 与 I_0 之差依赖于吸收物体的厚度，也依赖于线吸收系数 μ。μ 是与吸收物质有关的常数。上面描述的各类吸收过程都与电子有关，显然材料吸收电磁辐射的能力将与电子密度有关。材料的电子密度是由组成材料的原子类型及它们填充的密集程度决定的。因此材料的线吸收系数依赖于组成材料的原子类型及材料密度。密度是由化学键类型及强度决定的，可以消去吸收系数对密度的依赖关系。对每一种元素，在给定的波长时，可得到一个真正的常数(μ/ρ)。

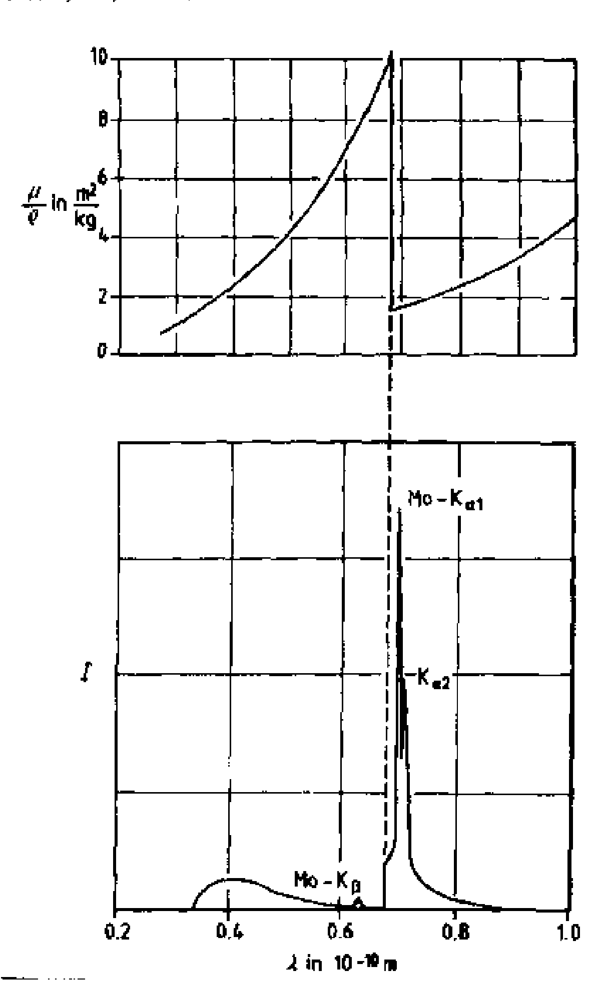


图 4-8　Zr 的吸收谱及 Zr 滤波片对 Mo X 射线谱的影响

• p. 265 •

定量的(μ/ρ)称为质量吸收系数。图 4-8 的上方分图把 Zr 的(μ/ρ)表示为波长的函数，曲线的陡然不连续处为吸收边，表明此时的吸收机制不同于两侧的吸收机制，最高能量的吸收边对应着 K 电子的离化势，称其为 K 吸收边。其它的吸收边对应于 L 和 M 电子的离化势。每一个边的精确位置都对应着移走那个电子所需要的能量，因此，吸收边会给出有关原子结构、原子环境及激发各个特征荧光辐射系所需要的能量等诸多信息。吸收边的精细结构可准确给出原子中电子能量的信息。这些能量随原子周围键环境的不同会有轻微变化。为了解释这种精细结构，需要对吸收体中的原子进行完整的分子轨道描述，这给许多早期研究者带来相当大的困难。

在求解一个化合物、固溶体或包含多于一种元素的机械混合物的质量吸收系数时，可由各元素的质量吸收系数取权重平均而得到

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{mixture}} = X_1\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 + X_2\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 + \cdots \tag{4-12}$$

或

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m = \sum_{j=1}^{\text{number of elements}} X_j\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j \tag{4-13}$$

式中，ρ 是密度，$(\mu/\rho)_j$ 是各个组成元素的质量吸收系数；X_j 是各元素的权重因子。吸收

边的一个有意义的应用是当某一元素(A)的吸收边处于另一元素(B)的 K_α 和 K_β 线之间时，由 B 原子产生的 K_β 将被强烈吸收，而较短波长的 K_α 只轻微被吸收。这意味着一个适宜厚度的元素 A 可以用做元素 B 的 β 滤波片，而滤掉其发射的 K_β 线。图 4-8 的下方分图表示出了在一个由 Mo X 射线管产生的辐射束中，放置一个 Zr 金属薄片时的效果。滤掉 K_β 而保留近单色的 K_α 光束进行衍射实验的方法已应用了许多年。现代衍射仪大多用石墨单晶体作为衍射束的单色器，而不用 β 滤波片。

4.5 X 射线的探测

为了更好地应用各类探测器进行 X 射线测定，有必要了解它们的原理、性能及相应的限制。盖革-米勒计数器是 1928 年引入的，1935 年 LeGalley 利用它来测量 X 射线衍射。现代 X 射线衍射仪主要是利用闪烁计数器。荧光光谱仪则普遍使用正比计数器。目前有些设备使用位置敏感正比计数器及高能量分辨固体检测器。下面将介绍各种探测方法的原理，并说明有关的电子学及物理学。

· p. 266 ·

4.5.1 非电子学的探测方法

4.5.1.1 感光胶片

这是一种最早的探测 X 射线的方法。在乳胶中的卤化银粒子吸收 X 射线光子后被感光，在随后的显影过程中，被感光的粒子还原为银粒子。如果胶片某个局部区域受到强的 X 射线照射，则同一卤化银粒子将不止一次地被 X 光照射，该粒子将不再吸收光子而引起信息的丢失。这种情况类似于电子计数器的死时间。胶片变黑的程度与接收的 X 射线强度成比例，仅在胶片的线性区段才成立。在对强的光源测量时，必须利用卤化银颗粒尺寸较小的胶片，它具有大的线性区段，或者在胶片的前方放置一个过滤器，以便减少 X 射线强度，或者减小入射束流量。

4.5.1.2 荧光屏法

当 X 射线照射 Ni 掺杂 ZnS 时，会发出绿色的可见光。用这类材料做成的屏常用于调整 X 射线照相机，使其定位。还可用来增强记录 X 射线的效果，此时需要附加对可见光敏感的胶片。

4.5.1.3 人的皮肤

为叙述完整起见，还需提到人的皮肤。人的皮肤被 X 射线照射后要变红，甚至溃烂。由于它的非常低的响应时间和长的死时间，不仅不能用来探测 X 射线，而且 X 射线工作者必须注意避免被 X 射线照射。“死时间”是一个时间间隔，一个电子学探测器接收一个光子后，在此期间内不能再接收另一个光子。过度曝光的皮肤的死时间是无限长的。

4.5.2 气体离化探测器

在静电场中可产生气体离子与电子，并能予以收集，这种现象导致各种类型 X 射线

探测器的产生：

(1)离化室。

(2)封闭气体正比计数器。

(3)流动气体正比计数器。

(4)盖革-米勒探测器。

(5)位置敏感正比计数器。

• p. 267 •

所有这些探测器都是基于图 4-9 和图 4-10 所示的相同的基本原理。图 4-9 是离子收集装置的简图。容器有一个铍窗口，以使 X 射线进入。容器中的气体可按使用者的要求而变更，常用的是 P10 计数气体(含 10%甲烷，90%氩气)。进入的 X 射线照射在氩原子上，由于光电效应，将产生离子对(1 个 Ar^+离子和 1 个电子)。脱离氩原子的价电子动能等于使其离化的 X 射线能量减去它的束缚能。光子还可与其它 Ar 原子再碰撞而不断产生二次离子对，光子能量也随之不断减少。产生离子对的数目与入射光子的能量成比例。

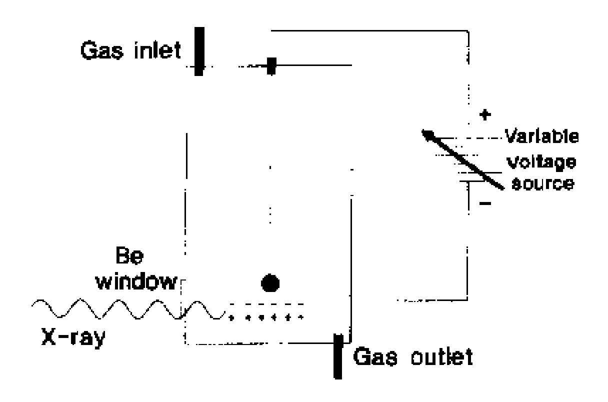


图 4-9　离子收集装置的示意图

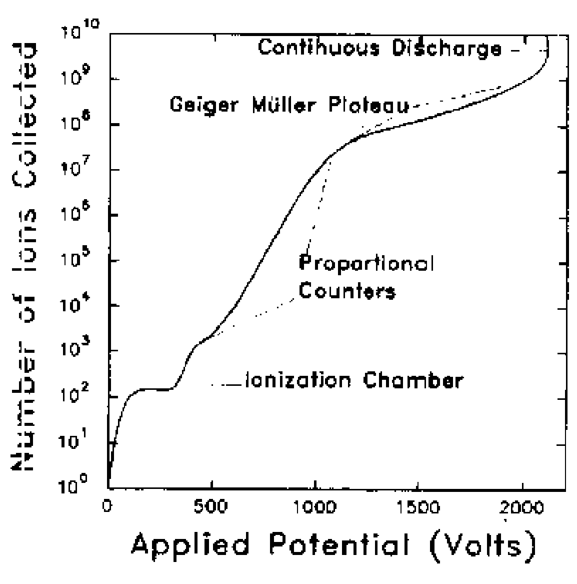


图 4-10　离子收集装置中的气体放大

离子和电子的走向取决于加在中心丝和阴极容器壁之间的电压。例如，如果不加电压，所有的电子都将与离子重新复合。上面提到的五种离子收集探测器按图 4-9 电路施加电压后有不同的结果，如图 4-10 所示。

1. 离化室。如果加到离子收集室上的电压在 100—200V 的数量级，电子和离子将漂移到它们各自的电极，并在电路中出现脉冲电流。一个 Cu K_α 光子(8040eV)和一个有效离化能约为 25eV 的 Ar 原子相遇，就意味着可能产生和贮存 300 个离子对。它在电路中产生的电流极其微弱，必须予以放大才能用于探测。离化室已不再普遍使用。

2. 封闭气体正比计数器。如果加到离子收集器上的电压是 700—800V 的范围，上述可能产生的 300 多个电子快速移向阳极时会与 Ar 原子碰撞，引起二次离化，这种效应叫气体放大。固定施加电压，脉冲电流将与入射 X 射线的能量成正比，因此称其为正比计数器。它的能量分辨($\Delta E/E$ 约为 20%)相当好，比闪烁计数器要高 3—4 倍。在这些探测器中的死时间取决于运动相对慢的 Ar^+离子运动到阴极而放电的时间。由于电子运动比 Ar^+

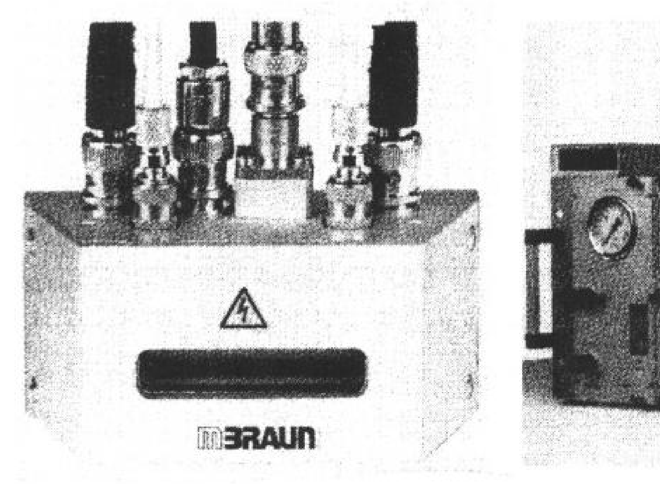
离子快约 1000 倍，所以气体保持一个正电荷空间，Ar^+离子相互排斥，Ar^+离子运动过程就更加缓慢了。完成释放电荷需要数微秒的时间，这就是正比探测器的死时间。

· p. 268 ·

3. 流动气体正比计数器。这类计数器与封闭计数器的原理相同，其优点是它的阳极灯丝可更换，使其使用寿命不受限制。而且由于可使用薄的窗口，探测不同能量 X 射线的灵敏度范围大大加宽。

4. 盖革-米勒探测器。当密封室加约 1000V 的电压时，就会出现 Townsend 雪崩[1)]现象。一个原子离化，就会引起室内所有 Ar 原子离化。进入室中的 X 射线可产生大电流脉冲，这种探测器仅需小的外部放大。这种探测器的主要缺点是可丢失入射 X 射线能量的全部信息。此外，因为在这种探测器中发生 Townsend 雪崩，其空间电荷效应极大，以致它的死时间约 200μs。

5. 位置敏感正比计数器。这种计数器是最近几年设计出来的，它利用流动气体正比计数器的原理，可以精确地测定起离化作用的 X 射线光子撞击在阳极灯丝上的位置。图 4-11 所示的位置敏感探测器(PSD)使用了一个石墨化灯丝，它可减慢沿两个走向进入时间敏感鉴别器的电流脉冲。后者可区分到达阳极丝不同部位的脉冲时间差，并由此确定光子射入的位置。当 X 射线被样品散射而进入探测器时，入射和散射束之间的夹角为 2θ。适当放置 PSD 灯丝，可同时接收的散射线角度范围超过 10°。光子位置信息可存入多道分析器(MCA)中的适当通道。PSD 扫过 2θ 角时，即可贮存全部散射(或衍射)图(Göbel, 1982a)。对大部分 PSD，可测量的 2θ 从几度到一百多度。



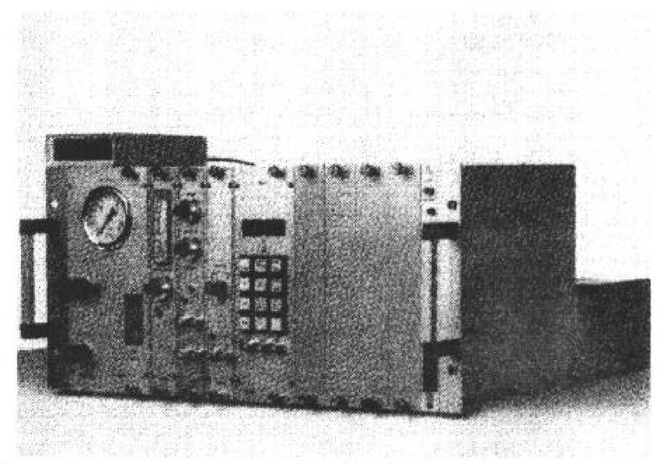


图 4-11　位置敏感探测器及其相关的电子设备(承蒙 Braun 许可)

4.5.3 固体探测器

· p. 269 ·

1. Li 掺杂 Si 或 Ge 晶体。这种类型的探测器必须浸没在液氮中，以便减少 Li 向半导体外扩散及减少电噪声背底，使一个场效应晶体管(FET)能够放大微弱的信号。其工作原

---

1) 或称汤森德电离。Sir John Townsend (1868—1957)，爱尔兰物理学家。——译者注

理与上面描述过的离子收集装置几近相同。一个 X 射线光子进入 Si 中被吸收，产生 1 个光电子，它的能量等于 X 射线光子的能量减去电子的束缚能。由于产生一串电子-空穴对，高能光电子会失掉 3.8eV 的能量，因此，产生的电子数与进入的光子能量成比例。加在探测器上的偏压使电子会集，引起 FET 放大。能量分辨率为 5%，是电流探测器中最好的一种，比闪烁探测器高约 15 倍。其死时间主要由电子放大过程决定，其量级为 50μs。

2. 闪烁探测器。它是由 NaI 晶体掺入某些 Tl 组成的(称为磷光体)。当 X 射线光子进入磷光体而击中其中的原子时，X 射线光子被吸收而产生 1 个光电子和少量俄歇电子。这些电子可激活 Tl 原子，产生波长为 4100Å 的蓝色荧光光子，全部蓝光光子可被光电材料吸收。锑化铯是一种典型的光敏材料，大约每 10 个照射到光电阴极上的光子就能产生 1 个电子。电信号与进入晶体的 X 射线能量成比例，这就是能量识别探测器。由于能量损失相当大，其综合分辨能力约为入射光子能量的 75%，这种分辨能力不能区分 Cu K_α (8.047keV)和 Cu K_β(8.9094keV)辐射。它具有高量子效率，可记录绝大多数进入的光子，其死时间约为 1μs 的探测器上才能区分这种微小能量差别的辐射。

4.5.4 X 射线信号的电子学处理

为了使闪烁探测器工作，需要一个高压源。它能提供加在光阴极材料上的偏压，同时还需要一个灵敏的放大器系列(倍增器)，把来自光子的信号增强到简单放大器可放大的水平，然后再输出以便处理。在正比计数器中，也需提供电压，它决定气体放大因子。

除盖革-米勒探测器外，大多数 X 射线探测器发生的前置放大信号均与入射 X 射线光子的能量成比例。由探测器输出的信息直接送到脉冲记数器或定标定时器加以显示。图 4-12 示出了现代 X 射线机上与 X 射线探测相关的电子设备框图。

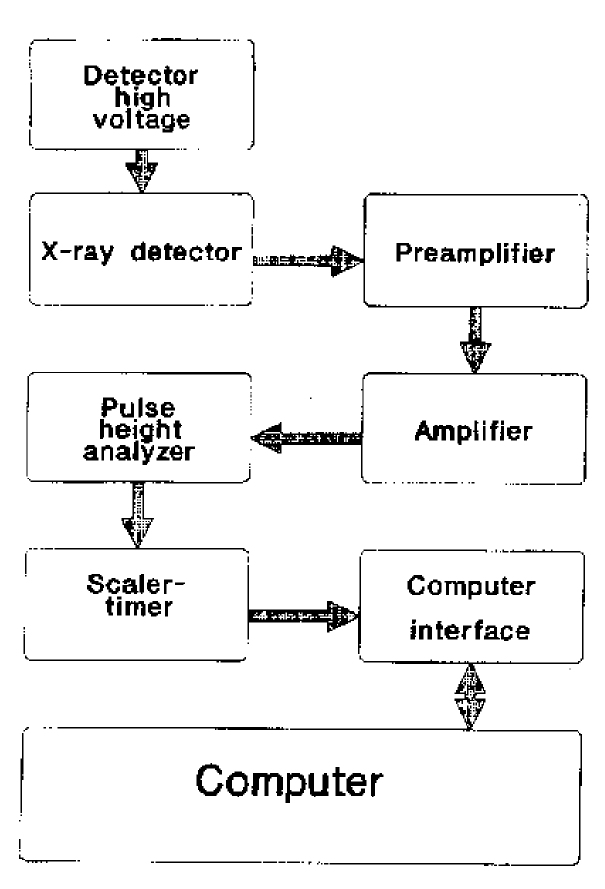


图 4-12 信号处理电子学

前置放大电压脉冲首先被输入线性放大器予以调节，以便适合脉冲高度的区分。脉冲高度分析器(PHA)就像一个带通滤波器，可把偶然因素引起的外来脉冲去掉。电子带通滤波器可类比于现代立体声系统中的图像补偿器，或者频谱分析器，它可把声音信号分解为各种频带而一一放大。PHA 的作用与此类似，可把高于、低于所选电压的全部脉冲滤掉。

• p. 270 •

使用这种装置的优点是很明显的。例如，由很高能量粒子组成的宇宙射线会进入探测器，其它金属(如从灯丝蒸发的钨)也会污染 X 射线管靶而产生标识辐射。此外，闪烁探测器中的光敏材料会自发地释

放电子，正比探测器中会有自发的离化，它们都会形成暗电流。上述现象都会引起脉冲，其电压明显高于或低于所用 X 射线引起的脉冲而构成背底计数。放置一个脉冲高度分析器，可将它们全部滤掉，而在探测器能量分辨范围内把所需要的辐射引起的脉冲保留下来。

PHA 接收一个脉冲之后，可将信号输入两个独立的电路。一个是定标定时计数器，它可记录下给定时间间隔内的脉冲数目；另一个是脉冲计数器，这个电路接收随机到达的脉冲，输出一个平均信号，在一个经校准的电压表上，或同步转动图形记录仪上显示出来。

在能散光谱仪(EDS)中，Si(Li)晶体具有高的能量分辨，其电子学设备有所不同。代替 PHA 和定标定时器的是一个多道分析器(MCA)，很像一个具有 4000—64000 个独立滤波器的音频图像补偿器。在典型的 4000 通道 MCA 中，每一个通道都定标为一个脉冲高度分析器。一个 MCA 可贮存并鉴别进入探测器的大量具有不同能量的光子，一个定标器只计入一个能量的光子。利用一个模拟数字转换器，把发生离化事件引起的电压变化转换为数字，然后把它们存入 MCA 的通道中。对于波长色散光谱仪(WDS)和正常的衍射实验，只应用单一能量的光子，图 4-12 所表示的系统已满足使用要求。

4.6 晶 体 学

对称性可设想成是一个物体的不可见运动。把一个物体遮挡起来，并按某种方式进行运动，当去掉遮挡物时，物体就好像未发生运动一样，则称物体具有对称性。例如，一个完整的雪花被遮挡起来，绕其中心旋转 60°，拿去遮挡物后，观察者看不到雪花发生过任何运动。绕着一个想象的轴将物体旋转，这是最简单的可想见的对称元素，并称其为旋转对称性。为了建立一个物体所有可能对称元素的完整组合，必须允许存在这样一种可能性，即把物体遮挡以后并不使其运动。除去遮挡物后，产生了一个与物体绕对称轴旋转相同的结果，因此它也是一个对称元素。数学家把这个元素叫做恒等算子，结晶学家则更简单地称其为 360°旋转，并用符号 1 来表示它。

• p. 271 •

围绕一个真实轴旋转称为旋转对称，此时物体的向指不变。设想一个圆周上有 4 个右手，彼此分开 90°，联系它们的 4 次轴就是真实的，每次旋转后，手总是保持“右”向指。操作后向指发生变化的旋转叫非真旋转。一个非真旋转是旋转之后又进行一个通过坐标系原点的反演操作。反演使位于 x,y,z 处的物体变到坐标为 $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$ 处，在这种操作下右手就变成了左手。表 4-2 示出了晶体学中可能存在的全部真旋转轴与非真旋转轴。

表 4-2 晶体学对称元素

旋转角度	真旋转轴	非真旋转轴
360°/n	n	$\bar{n}$
360	1	$\bar{1}$
180	2	$m(=\bar{2})$
120	3	$\bar{3}$
90	4	$\bar{4}$
60	6	$\bar{6}$

所用的符号(n 和 $\bar{n}$)叫做 Herman-Mauguin 符号(Hermann,1931;Mauguin,1931),晶体学家都普遍使用这种符号,n 的数值对应于 $360/n$ 度的旋转。光谱学家则用另外一套称做 Schönflies(1891)的符号。Schönflies 符号适合用来描述物体的形状或者点群,但对下面要描述的物体的重复性排列或空间群的应用常常会引起混淆。

读者会注意到,表 4-2 中的对称元素不包括 5 次旋转和大于 6 次的旋转。在晶体学和数学群论中,总是求出一个物体对称性的不可约表示(即描述一个物体全部对称性的最简单的对称元素组)。充满空间的经典不可约旋转是 1-,2-,3-,4-和 6-次旋转。

· p. 272 ·

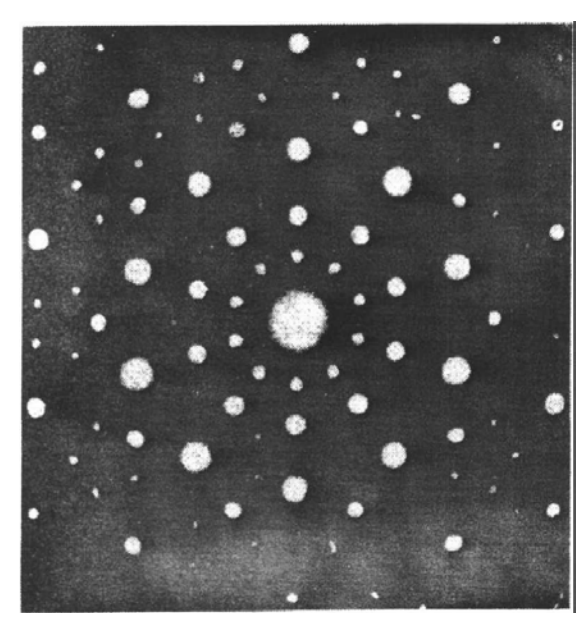


图 4-13　快淬 Ni-Ti-V 合金的电子衍射图(取自 Zhang 等,1985)

从表 4-2 看到不存在 5-次轴,这是由一个非常经典的原理决定的:具有 5 次对称性的物体不能填满空间,因此不能作为晶体学的对称性而被观察到。读者可以剪裁一些正五边形纸片,用它们填充二维平面,就会容易地证明这一点。正像大多数经典原理那样,经历长期考验后会发现它们都有局限性。1984 年,Shechtman 等人在快淬 Al_6Mn 合金的电子衍射图中发现了五次对称性,从而开辟了晶体学的一个全新领域。在他们的衍射图中,没有一个可重复的五边形(显然五边形不能填满空间),但有两种不同尺寸的五边形填满了空间,它们也不具有简单的重复性。这两个五边形的边长比是 1.6 ± 0.02,这个数在 Hellenic 建筑学上叫"黄金分割数",其值为$(\sqrt{5}-1)/2$。两个周长比为黄金分割数的菱形四边形按一定规则在二维空间排列时,也能填满空间,形成了称为 Penrose 拼砌的图案。Penrose 拼砌被广泛地用来研究没有重复单元的二维空间填充图像。这些图像显示出局部区域有 5-次对称性。图 4-13 的电子衍射图显示了以前认为不可能有的 10-次对称性。8 次和 12 次对称轴的实例也已经有所报道。这些材料都不是传统意义上的晶体,它们只是准周期性的,因此把它们叫做准晶体。不过,这个名字不应该引导我们得出这些材料不是实际晶体的结论,完整准晶体也给出像传统晶体那样的明锐的衍射斑点图。

准晶体各种性质的研究仍然是一个活跃的研究课题,准晶体数量不断增多,但目前还没有提出清晰的结构模型对它们加以解释。进一步的了解可参看 Steurer(1990)最近发表的综合评论和 Hargittai(1990)所写的专著。

4.6.1　点群

上节描述了能填满空间的一个物体可能有的简单对称类型,它们进行组合而形成群,物体的对称性得到提高,但仍保持可填满空间。最简单的对称群是 1,它完全没有对称性。任何其它对称元素加到群 1 中,都将提高对称性,这就形成了一个新的群。加一个对称中

心,就会得到 $\bar{1}$。增加对称性时,可考虑一个 2-次轴,此时形成群 2,或一个镜面,此时形成群 m。把这两个对称元素再组合起来给一个物体,又得到一个新群 $2/m$。该物体具有一个 2 次轴,同时还有一个与其垂直的镜面。一个平面内有两个夹角为 90°的轴时,必须导致出现第三个轴,此时形成群 222,三个相互垂直的平面为镜面则形成群 mmm,互相垂直的两个镜面组合形成群 $2mm$。

• p. 273 •

以此类推,可得到如下结论:能够在三维空间中重复填满空间的物体,只有 32 种组合对称元素的方式,它们有一个共同之处,即在这些操作变换下,空间至少有一点不动,故称这些组合为点群。描述晶体单胞的坐标系要满足各种对称性的要求。在群 1 和群 $\bar{1}$中,三个坐标轴和它们的夹角之间不需要有任何关系,这个坐标系叫三斜系。对于群 2、m 和 $2/m$,不需要三个轴轴长之间有关系,但这类对称性要求一个轴与另外两个轴所在的平面成直角关系,这种具有一个唯一性轴的坐标系叫单斜系。群 222、$mm2$ 和 mmm 要求三个坐标轴互相垂直,这个晶系称为正交系。进一步增加对称性,要求二个轴的长度相等,第三个轴为唯一性轴,六方和四方系的唯一轴叫 c 轴。在立方系中,三个正交轴的长度彼此相等。最后一类坐标系是三角系,三个轴长相等,轴间有相同的夹角 α,但不等于 90°。与其它晶系有所不同,三角系可用六角坐标系表示,因此总共需要六个坐标系表示所有的对称性。表 4-3 给出了由各个点群对称性所要求的轴之间和角之间的关系。7 个不同的坐标系叫做晶系。

表 4-3　7 个晶系和 14 种布拉维点阵

晶系	轴系	点阵对称性	布拉维点阵
立方	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90°$	$m3m$	P,I,F
四方	$a=b\neq c, \alpha=\beta=\gamma=90°$	$4/mmm$	P,I
六角	$a=b\neq c, \alpha=\beta=90°, \gamma=120°$	$6/mmm$	P
三角	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma\neq 90°$	$\bar{3}m$	R
正交	$a\neq b\neq c, \alpha=\beta=\gamma=90°$	mmm	P,C,I,F
单斜	$a\neq b\neq c, \alpha=\gamma=90°, \beta\neq 90°$	$2/m$	P,C
三斜	$a\neq b\neq c, \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$	$\bar{1}$	P

4.6.2　布拉维点阵

为方便起见,要把晶体中的原子归并为原子群,由它在三维空间进行重复(周期)性排列,就构成整个晶体。如果把每个具有对称性的原子群看成是一个几何点,整个晶体结构就可想像成是由这些点组成的三维点阵。这就是空间点阵的概念,组成空间点阵的那些点叫阵点。需要注意的是,阵点并不总是代表一个原子,它往往代表原子集合体,如一个分子或一个分子式形式的单元。阵点代表晶体结构中的无对称单元,即晶体结构的基元,这个基元由最小的原子群组成,它在晶体学对称操作下可产生整个晶体结构。

• p. 274 •

阵点在三维空间有多种可能的排列方式,但要满足上述对称性要求呈周期性排列时,只有 7 种称之为晶系的独立方式。表 4-3 给出了它们的坐标系。阵点呈周期性排列意味着存在另一类型对称性:平移对称性。平移矢量可沿着坐标系三个主轴方向在阵点之间延伸。把延伸后的矢量连起来,将产生一个六面体的集合,每一个六面体叫一个单胞。确定单胞的三个矢量的长度为 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$,彼此之间的夹角为 α,β 和 γ。在一个单胞中,无对称单

元的数目为 Z。在二维平面上，单胞图形对应着一般的菱形，60°菱形、正方形、矩形及矩形中心处加有一个阵点的面心矩形。如果在面心矩形的情况下选择一个简单单胞（单胞内只有一个阵点），就看不出它会有对称性。选择面心单胞，可以看出它会有 *mm* 对称性。

在空间重复排列的单胞中，仅在其角顶处有阵点，则称其为基胞，用符号 **P** 表示。如果在一个单胞的中心处有一个阵点，则称其为体心单胞，用符号 **I** 表示。如果单胞的每个角上有阵点，而且在每个面的中心也有阵点时，则形成面心单胞，用符号 **F** 表示。菱面体单胞比较少见，它的三个轴间夹角相等且为锐角，用 **R** 表示。最后一个布拉维点阵是在单胞的一个面的中心有阵点，描述这类单胞所用的符号依赖于有心面的名称，有心面平行于点阵方向 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 的，称为 **C**。有心面平行于 $\boldsymbol{a}$ 和 c 方向的，称为 **B**。考虑到 7 种点阵的对称性及与各种对称性相适应的不同单胞类型，总共有 14 种布拉维点阵。以周期性方式填满空间的只有这 14 种点阵。表 4-3 列出了这些布拉维点阵。

4.6.3 空间群

我们已经看到，存在 14 种空间点阵和 32 种点群，如果把 32 种点群与 14 种布拉维点阵按其所允许的对称性结合起来，就可得到 230 种称为空间群的群。每一个空间群都有一个独特的对称元素在三维空间的分布图。无论何种晶体结构，就其对称性而言，一定属于 230 种对称群中的一个。描述 230 种空间群的符号较为复杂，这是因为除简单的对称元素（真旋转、非真旋转、镜面反映）外，还要考虑它们与布拉维点阵的平移对称元素的结合。这种结合形成了新的复合对称元素：滑移面和螺旋轴。可以引入适当的符号来表示这些非初级对称元素，使空间群的符号仍然很简洁。1983 年出版的国际晶体学表 A 卷描述了这些符号。

平移与旋转组合使旋转轴变为螺旋轴，螺旋轴的符号是 N_j，此处 N 表示旋转轴的类型（即：$360/N$＝旋转的度数），j 描述沿旋转轴的平移量，以旋转轴方向的基本平移为单位长度，平移量等于 j/N，所以 2_1 表示旋转 180°，且沿旋转轴的方向平移 1/2 单位长度；3_2 表示旋转 120°，然后沿旋转轴平移 2/3 单位长度。

平移与镜面反映的组合叫滑移面，空间群符号中滑移面符号所在的位置是进行镜面反映的镜面位置，用符号 a、b、c、n 或 d 标明平移方向。"a"滑移表示镜面反映后在 $\boldsymbol{a}$ 方向平移 1/2 单位长度，类似地，有"b"和"c"滑移。"n"滑移一般是反映后沿单胞的面对角线方向平移 1/2 单位长度，而"d"滑移一般是反映后沿单胞体对角线方向移动 1/4 单位长度。

• p. 275 •

4.6.4 空间群符号

空间群符号是由两部分组成的，第一部分是标志布拉维点阵类型的大写字母 **P**（初基）、**C**（C 心）、**B**（B 心）、**A**（A 心）、**I**（体心）、**F**（面心）、**R**（菱面体）。第二部分是表明单胞具有的对称类型，符号中仅仅给出基本对称元素，这样可使空间群的表示具有唯一性。由于在符号中不出现所有非基本对称元素，再加上单胞原点、坐标轴选择的任意性，使得同一空间群会有不同表示方法而造成一定混乱。1983 版国际晶体学表 A 卷对此做了全面的整理，这是一部很有参考价值的手册，它列出了单胞在各种可能选择下的空间群表示，也给出了单胞中所有的非基本对称元素以及大量的其它有用的资料。

在三斜晶系中可能出现的对称性只有 1 和 $\bar{1}$，所以只有两个空间群：P1 和 P$\bar{1}$。可以通过添加一个 2-次轴或一个反映面而提高其对称性。此时必须使一个轴的方向改变到与其它两个轴确定的平面相垂直，这样就形成了单斜晶系。因为只有一个对称平面或者 2-次轴，它属于单胞的哪个面或哪个轴可以是任意的，最普遍的方式是以 b 轴作为唯一性符号。

由点群对称性 2，m，$2/m$ 和相应的非点群对称性 2_1、c，$2_1/m$，$2/c$ 和 $2_1/c$ 同布拉维点阵 P 和 C 组合可构成全部单斜空间群，如表 4-4 所示。在表 4-4 中，有三个空白位置，应该写 $C2_1$，$C2_1/m$ 和 $C2_1/c$，但因为这些对称组合已经分别隐含在群 C2，$C2/m$ 和 $C2/c$ 中了，所以未写出。这意味着单斜晶系只有 13 种独立的空间群。如果再有对称性加到这类单胞上，就出现较高对称晶体类型。以此推下去，就可得到 230 种空间群的所有其余各群。

表 4-4 13 种单斜晶系的空间群

点群	P	C
$2(C_2)$	P2	C2
	$P2_1$	
$m(C_s)$	Pm	Cm
	Pc	Cc
$2/m(C_{2h})$	$P2/m$	$C2/m$
	$P2_1/m$	
	$P2/c$	$C2/c$
	$P2_1/c$	

4.6.5 约化胞

用单胞描述一个点阵时，单胞的选取有多种多样。对一个立方点阵，也可选取三个平移矢量构成显示单斜对称甚至三斜对称形状的单胞。由于任意三个不共面的点阵矢量都能确定一个单胞，形成空间点阵，因此有必要考虑如何正确选择单胞描述点阵，特别是大量的非初级点阵。在描述晶体时，常常涉及晶体的对称性，晶体学的习惯是选择具有最高对称性的单胞。由于对一个点阵可供选择的单胞数目过多，选出这个单胞往往也有一定难度。
• p. 276 •

Niggli（见 Mighell，1976）提出了一个数学方法（代数中的正二次型约化群方法），可从一个点阵的众多单胞中，推导出一个唯一的约化单胞。约化胞的限定条件是它的三个轴是点阵中三个最短的非共面的平移，此外还要满足轴间夹角的特殊条件。约化胞或 Niggli 胞是基胞，通常具有三斜单胞形状。Niggli 在 1928 年证明总共有 28 个约化胞。[1] Mighell（1976）据此建立了一个晶体数据库，把当时已知晶体结构的晶体按约化胞进行了分类。由 Lawton 和 Jacobson（1965）设计的程序 TRACER Ⅱ 可按 Niggli 方法求出约化胞。由 Mighell 和 Himes（1986）提供的程序 LATTICE，不仅可求出约化胞，还可确定它是晶体数据库中的某个常用单胞。

4.6.6 米勒指数

单胞是一个非常有用的概念，利用它不仅能显示晶体的对称性，而且也能确定晶体学方向，甚至原子之间的距离。为了描述晶体中的方向和间距，还需引入点阵平面（晶面）的

1）实际上应为 44 个。——译者注

概念。不同平面与平移矢量相交于不同位置。彼此平行且间距相等的平面为一族平面，它们与晶体的所有单胞以同样方式切割。选择距原点最近的平面，取其与三个基矢的截距的倒数，再通分，即得到该族平面的米勒指数。与基矢平行时的截距为无穷大，倒数为零。如一个点阵平面与 a 轴截距为 1/2，与 b、c 轴平行，其米勒指数为½，1/∞，1/∞即(200)。图 4-14 给出了平行于 c 轴的几个平面及其米勒指数。

• p. 277 •

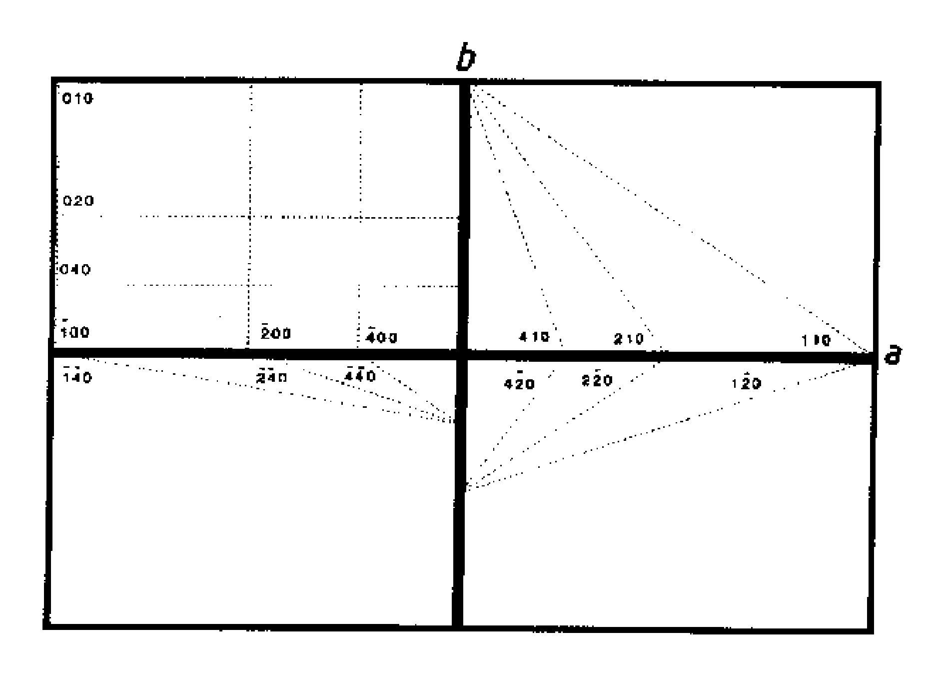


图 4-14　虚线为平行于 c 轴的晶面，坐标系原点位于四个单胞包围的中心

一族平面中，相邻平行平面间的垂直距离称为面间距，用 d_{hkl} 表示，它的大小与原子间距有相同量级。面间距大小与单胞尺寸相关，因此是晶体结构的表征之一。米勒指数用圆括弧表示，如(hkl)。晶体中还有方向，称为晶向或点阵方向，其指数可直接由其方向矢量的三个坐标数描述，写为[hkl]。对立方晶系，点阵平面(hkl)的法线方向也是点阵方向，其方向指数与面指数相同，即 $u=h$，$v=k$，$w=l$，对其它晶系无此关系。本书第 1 卷第 1 章对 4.6 节做了细致描述，可参看。

4.7　衍　　射

从一个物体的不同部位散射的波，彼此能相干时，则产生衍射，用波长 λ 表征波，波长等于两个相邻波峰的间距。一个波被物体散射时，散射波向各个方向前进。当第二个物体散射的波与第一个散射波相距为波长的量级时，可在某个角度处观察到这两个散射波的叠加，此时它们处于相同的位相。图 4-15 描述了这种现象。

可见光是一种波长约为 50 000 Å 的电磁波。如果一个表面周期地刻划出相距为 50 000 Å 的沟槽，可见光照射到这个表面上时，就会被这些刻线所散射而发生衍射。发生衍射的原因是：来自相邻沟槽的散射光的光程差是 λ 的数量级，由它们发出的散射波会在某角度处具有相同的位相。对于固定的散射体间距，有相同位相的角度位置依赖于波长，波长短角度大，波长长角度小。如果入射光是白光(即包含所有波长的光)，观察者会看见

彩虹。可见光中不同波长的光入射到刻线表面（光栅）上，在不同角度方向上被衍射，角度位置依赖于各自的波长。

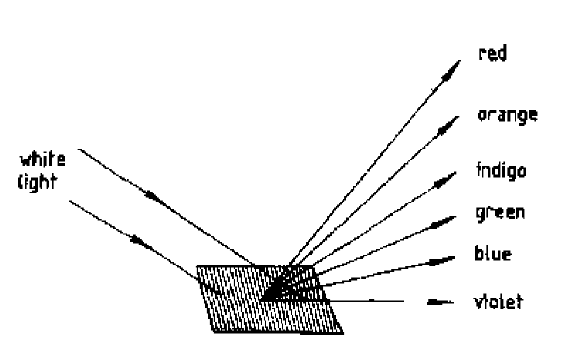


图 4-15　来自光栅的衍射现象

4.7.1　布拉格定律

晶体中原子可以散射 X 射线而产生衍射现象。W. L. 布拉格（1913）首先提出，这种衍射现象可直观地用米勒指数确定的平面对 X 射线的反射来描述。这种描述方法不尽完善，如它不能给出衍射波的强度信息，但可简单地推导出描述衍射现象的一个最基本的定律，用别的方法推导会相当麻烦。

• p. 278 •

在图 4-16 中，一束 X 射线从左边入射到米勒指数为(hkl)的一组原子面上，入射束与原子面的夹角为 θ、平面的间距为 $\boldsymbol{d}_{hkl}$。如果把位于平面上的原子看成是散射源，那么这些面间距 $\boldsymbol{d}_{hkl}$就反映了原子间的距离。如从单胞中所有原子被 X 射线照射的角度考虑，这些原子将向各个方向散射入射的 X 射线。从平面衍射的图像分析时，不必要考虑平面上的各个原子的散射，这会使问题变得简单易懂。考虑束 1 和束 2，显然束 2 经过的路程比束 1 多出一段距离 ABC。如果束 1 和束 2 的初始位相相同，即两个光束各自的波峰、波谷均处在相同的垂直于波前进方向的平面上，那么在反射后，多出的距离 ABC 会使束 2 与束 1 的位相有了差别。

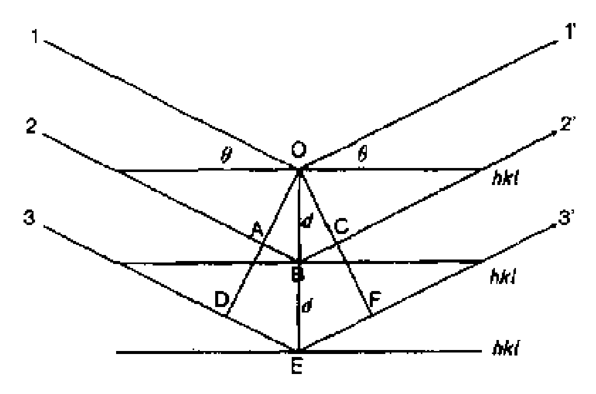


图 4-16　晶体原子面产生的 X 射线衍射

位相差别的程度与距离 ABC 有关。当两个波（以及来自晶体中更深的原子面上散射的波）的位相相同时，就会出现增强干涉，即出现衍射。显然，当路径 ABC＝$1\lambda, 2\lambda, 3\lambda$ 等时，将出现衍射，即

$$n\lambda = \mathrm{ABC} \tag{4-14}$$

时，出现衍射。式中 n 是整数。可借助于测量的角度 θ 描述路径 ABC。由直角三角形 ABO，可得 $\boldsymbol{d}\sin\theta = \mathrm{AB}$，或者 $2\boldsymbol{d}\sin\theta = \mathrm{ABC}$，那么出现衍射的条件就是

$$n\lambda = 2\boldsymbol{d}\sin\theta \tag{4-15}$$

这个著名的方程式是 W. L. 布拉格首先推导出来的，通常称为布拉格定律。这个方程把晶体的一组平行的原子面的相邻面间距与 X 射线波长，入射线与原子面的夹角联系起来了。为方便起见，通常用 n 去除布拉格方程的两边，把 $\boldsymbol{d}/n$ 定义为 $\boldsymbol{d}_{hkl}$，于是布拉格定律就变成下面的形式：

$$\lambda = 2\boldsymbol{d}_{hkl}\sin\theta \tag{4-16}$$

在方程(4-15)中，n 表示衍射级数。以(111)面为例，$n=1$ 为(111)面的一级衍射，$n=2$ 为(111)面的二级衍射等等。对改形了的(4-16)式，它表示只存在一级衍射，只不过产生衍射

的晶面指数加倍，如(111)、(222)，等，当然，这些晶面都是同一族晶面。根据布拉格方程，已知 λ，测量出 θ。就能计算出 d_{hkl}，进而推知单胞尺寸，甚至原子的尺寸及原子的键长。

上述推导布拉格方程的过程，虽然是建立在人为设想的原子平面的模型上，但其正确性不容置疑。从惠更斯原理出发，严格分析每个原子的散射波，亦能得到相同形式的定律。

4.7.2 倒易点阵

· p. 279 ·

P. P. 埃瓦尔德(1913)提出了一个非常有用的描述和解释衍射现象的方法。该方法的表述异常简洁而被人们广泛应用。埃瓦尔德同时引入了倒易点阵或倒易空间的概念。

在观察特定的衍射效应时，需要恰当摆放 X 射线源、样品及探测器的位置，并按一定规律进行仔细调整。例如，要观测 LiF 单晶解理面即(100)面的衍射，就可简单地利用布拉格反射定律安放晶体。首先使它的(100)表面与入射束、探测器具有相同的夹角，然后调整角度。角度值可根据晶体学数据库中给出的 LiF 的单胞参数及所使用的 X 射线波长，从布拉格定律计算得出。但是，如果试图观测 LiF(246)晶面的衍射，就不像观测(100)面衍射那样可简单地预言晶体的正确摆放位向，何况还要麻烦地计算 d_{246}的数值。这类问题实际上是因为分析二维平面切割三维单胞不具有直观性。

如果能在较低维数的空间分析三维问题，或者设法把维数降低，从数学上，概念论述上处理起来就比较容易了。实际上，有相当多的问题是从一维分析入手而向三维外推的。

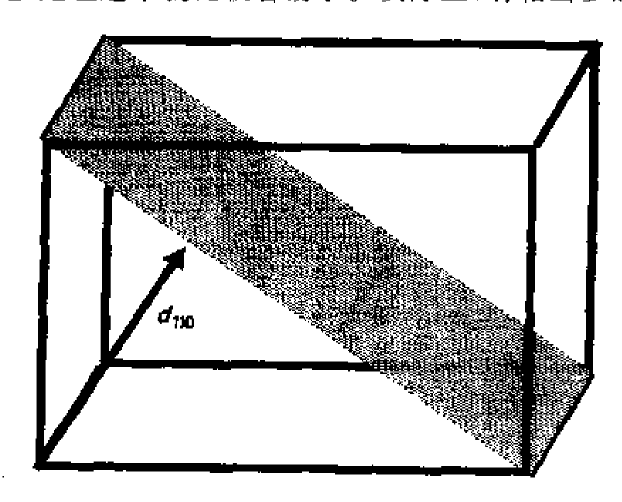


图 4-17　单胞中的矢量 d_{110}

在衍射理论中，点阵空间中的一个布拉格面是三维的，布拉格面之间的关系也是三维的，在这个空间中讨论它们，不能予以简化。为了降低维数，需要探求其它的方法，例如，可用一个矢量代表一个二维平面，这个矢量 d_{hkl}定义为从单胞的原点沿平面(hkl)的法向方向到达该族平面中距原点最近的平面的矢量。图 4-17 中表示出了(110)晶面的情况。如果把所有 d_{hkl}矢量的端点画在某个晶体学坐标系中，并以三个坐标轴的长度作为单位，就会看到这些点子的坐标皆为分数，而且越接近于原点，密度越大。图 4-18 给出了图 4-14 中所表示的平面的矢量。连接最外面的点(100，010，001，$\bar{1}$00，0$\bar{1}$0，00$\bar{1}$)，将观察到单胞的三维形状。这种构成法的优点是：用点子代表二维平面，并保留了平面间的对称关系。但图 4-18 存在一个明显的缺点，即趋近于这个矢量图形的原点时，代表平面的点的密度会增加到无穷大。这样一个构图不仅未简化原来的空间图像，反而使其更复杂了。

· p. 280 ·

考察图 4-18 会发现，这些矢量是按照 d_{hkl}的倒数值规律靠近原点的。据此，埃瓦尔德提出不画 d_{hkl}矢量，而是画出这些矢量的倒数，即倒易矢量。倒易矢量定义为

$$d_{hkl}^{*} = 1/d_{hkl} \tag{4-17}$$

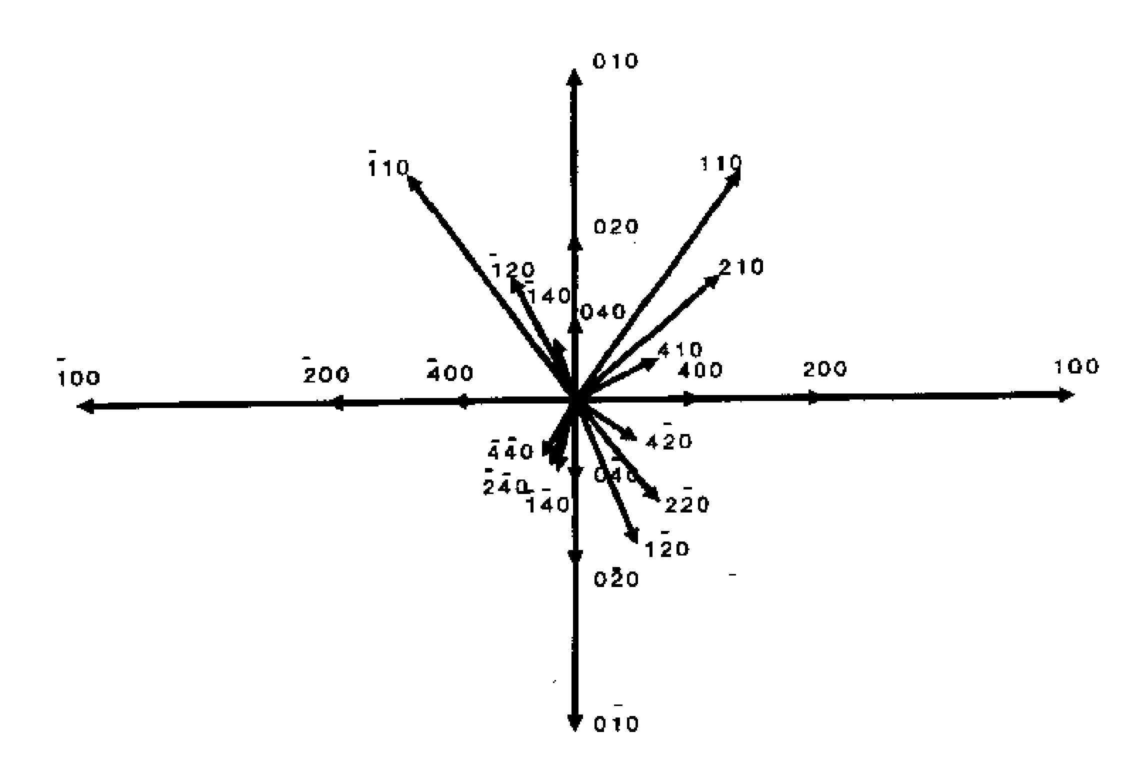


图 4-18　用 d_{hkl} 矢量表示单胞中的平面

仿照图 4-18,但使用 d^*_{hkl} 矢量,给出了图 4-19。每个矢量的长度单位是埃的倒数,所以称这个空间为倒易空间。在这个空间里的点了以完整的周期间隔重复排列,形成另一种空间点阵,称之为倒易点阵。点阵中的重复平移矢量是 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$ 和 $\boldsymbol{c}^*$,轴间角是 α^*、β^* 和 γ^*。角度的倒数定义为该角度的余角,即 180°减去该角。

倒易点阵的概念使布拉格平面的取向及各平面间的关系得以直观化而易于分析。

倒易点阵中任一阵点的指数等于从原点移至该点时在 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$ 和 $\boldsymbol{c}^*$ 方向所含的重复单元的数目。图 4-19 给出了倒易点阵中 $hk0$ 面上倒易点阵的指数,由此可推出三维点阵的情况。如果把这个点阵中最里边的阵点连接起来,就会看到三维倒易单胞的形状,它与实空间单胞的形状有对应关系(实际上,这个单胞的表面就是熟知的布里渊区)。实空间点阵的对称性传递给了倒易点阵。晶体学上倒易单胞往往用三个倒易基矢 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$ 组成的六面体描述。

· p. 281 ·

倒易点阵具有实空间点阵的所有性质。在这个点阵中,代表一组布拉格平面的任一矢量可分解为分量形式

$$d_{hkl}^* = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^* \qquad (4\text{-}18)$$

有一个重要事实不难理解,即(4-18)式中的整数恰好等于米勒指数。下一节将会看到,X 射线的衍射过程可以想像为是记录倒易点阵的过程。正点阵与倒易点阵的大小、形状及对称性之间存在的这种基本关系,使人们能用 X 射线衍射法测定一个材料的晶体学信息,因此给这一学科起名为 X 射线晶体学。

4.7.2.1　d_{hkl}、hkl 和平移矢量之间的关系

切割一个单胞的平面可有无限多个,分别用 hkl 表示。平行平面之间的面间距用 d_{hkl}

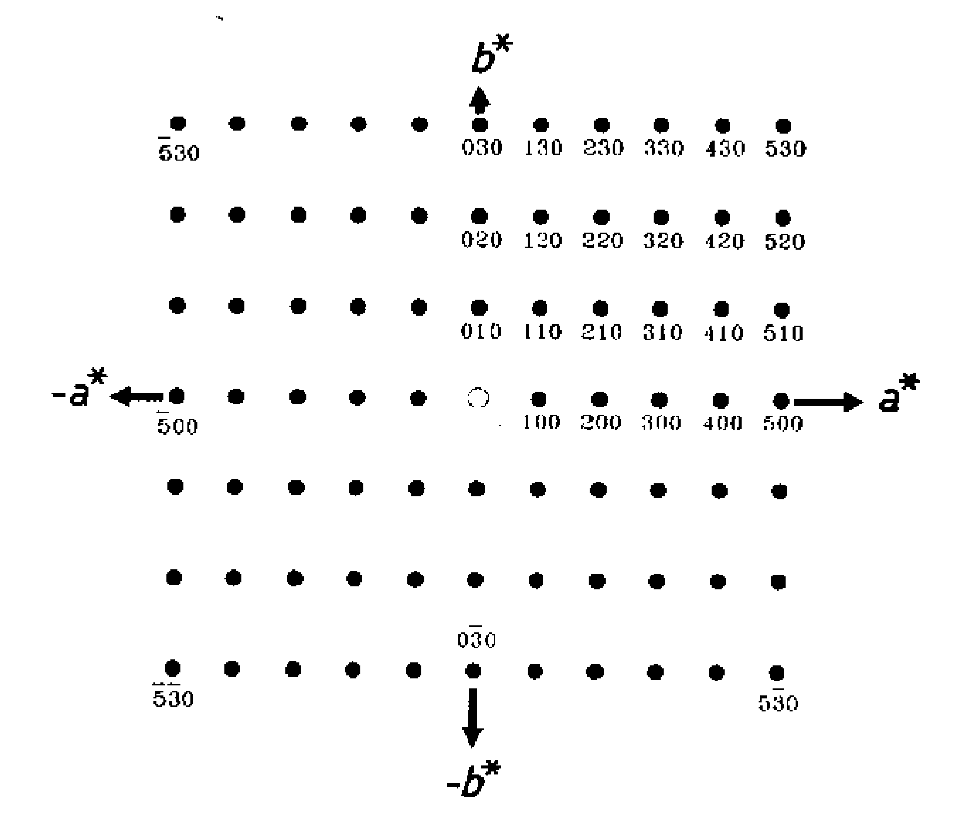


图 4-19　倒易点阵

表示，d_{hkl}的数值是单胞尺寸和形状的几何函数，对不同晶系有不同的形式，较多晶系具有复杂形式。改用倒易矢量平方与倒易单胞尺寸和形状之间的关系，会有简单的形式，而且容易得到所有晶系的表达式，d_{hkl}^{*2}公式与表 4-5 给出的关系结合，能简单地计算出任一晶系的 d_{hkl}与点阵参数之间的关系。

表 4-5 给出了各晶系正、倒点阵平移矢量之间的关系式

表 4-5　正空间与倒易空间的关系[a]

晶系	a^*	b^*	c^*
正交	$a^*=1/a$	$b^*=1/b$	$c^*=1/c$
六角	$a^*=1/a\sin\gamma$	$b^*=1/b\sin\gamma$	$c^*=1/c$
单斜	$a^*=1/a\sin\beta$	$b^*=1/b$	$c^*=1/c\sin\beta$
三斜	$a^*=\dfrac{b\,c\sin\alpha}{V}$	$b^*=\dfrac{a\,c\sin\beta}{V}$	$c^*=\dfrac{a\,b\sin\gamma}{V}$

a—两个空间中的角度变化关系如下：

$\cos\alpha^* = \cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha/(\sin\beta\sin\gamma)$，

$\cos\beta^* = \cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta/(\sin\alpha\sin\gamma)$，

$\cos\gamma^* = \cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma/(\sin\alpha\sin\beta)$，

$V^* = a^*b^*c^*\sqrt{1-\cos^2\alpha^*-\cos^2\beta^*-\cos^2\gamma^*+2\cos\alpha^*\cos\beta^*\cos\gamma^*}$。

· p. 282 ·

为推导 d_{hkl}^{*2}，对(4-18)式求平方，要得到矢量的平方，矢量相乘时取点乘的形式

$$d_{hkl}^{*2} = d_{hkl}^{*} \cdot d_{hkl}^{*} \tag{4-19}$$

$$d_{hkl}^{*2} = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2hla^*c^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^* \tag{4-20}$$

这个表达式把任一晶系中任一晶面的 d_{hkl}的倒数与倒易单胞尺寸、形状联系起来了。在坐标轴为正交的晶系中，公式的最后三项由于包含了 cos90°项而等于零，(4-20)式简化为特别简单的形式，例如，

对立方晶系：$d_{hkl}^{*2}=(h^2+k^2+l^2)a^{*2}$，

对四方晶系：$d_{hkl}^{*2}=(h^2+k^2)a^{*2}+l^2c^{*2}$，

对六角晶系：$d_{hkl}^{*2}=(h^2+hk+k^2)a^{*2}+l^2c^{*2}$，

对正交晶系：$d_{hkl}^{*2}=h^2a^{*2}+k^2b^{*2}+l^2c^{*2}$。

· p. 283 ·

4.7.2.2 埃瓦尔德反射球

在图 4-20 中，有一个半径为 $1/\lambda$ 的球，λ 为入射 X 射线波长，倒易点阵的原点与球正切。如果把实际晶体想像成位于球的中心，X 射线束从左边射入，就可从几何图形上，而不是利用布拉格方程从数学上描述衍射过程。显然，按照倒易点阵的定义，旋转晶体(即正点阵)时，倒易点阵也随之旋转。当晶体旋转到某个特定时刻，倒易点阵中的 230 阵点将会

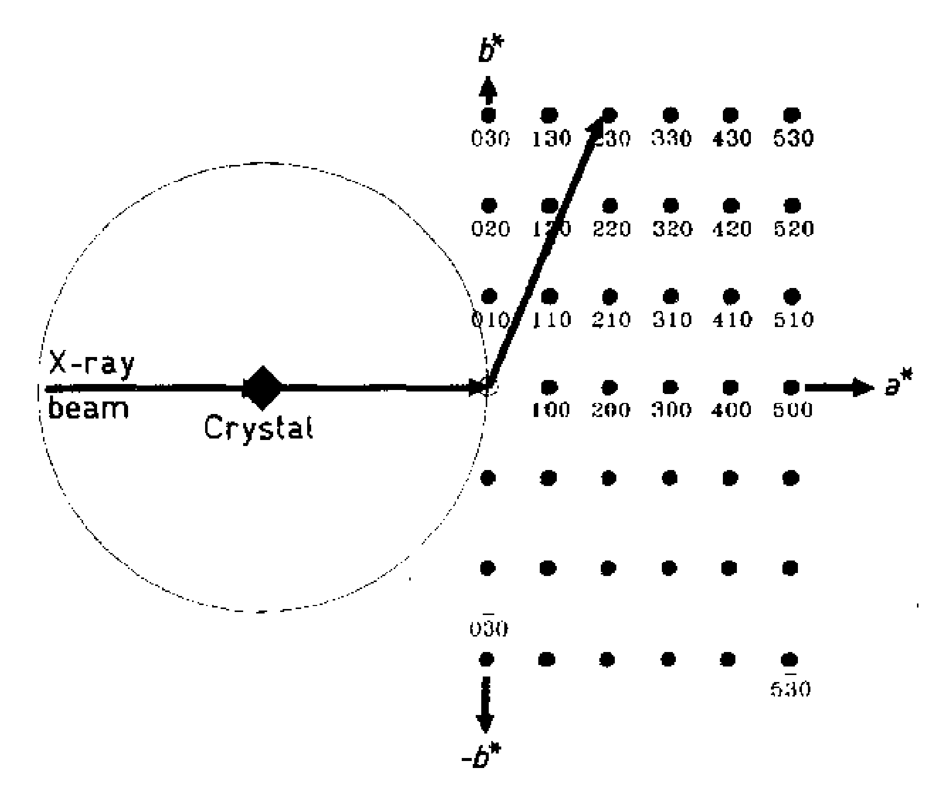


图 4-20 埃瓦尔德球与晶体的倒易点阵原点相切，切点也是入射 X 射线与球的交点，晶体位于球的中心

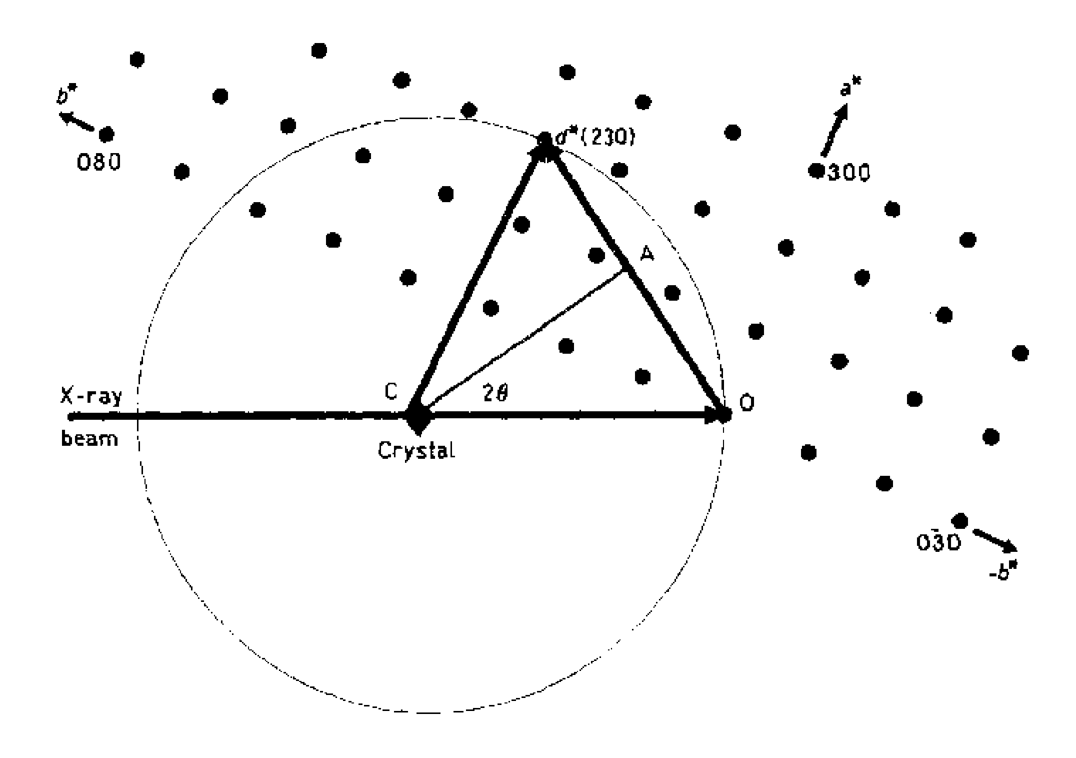


图 4-21　图 4-20 中的晶体旋转后，其 230 阵点与埃瓦尔德球相接触，(230)平面发生衍射。图中$\angle OCA=\theta$

位于埃瓦尔德球上，如图 4-21 所示。根据定义，$\overline{CO}=1/\lambda$，$\overline{OA}=d^*_{230}/2$，因此

· p. 284 ·

$$\sin\theta=\frac{\overline{OA}}{\overline{CO}}=\frac{d^*_{230}\lambda}{2}\quad 或者\ \lambda=\frac{2\sin\theta}{d^*_{230}}$$

由于

$$d_{230}=\frac{1}{d^*_{230}}$$

所以

$$\lambda=2d_{hkl}\sin\theta$$

因此，倒易点阵与反射球的概念与布拉格定律直接联系起来了。当代表d^*_{hkl}的阵点与反射球接触时，就满足衍射条件。正空间点阵中的相应平面把入射 X 射线“反射”到 C—d^*_{hkl}方向。此构图中的样品，入射和衍射 X 射线束是真实存在的。因此，埃瓦尔德构图法把一个复杂的衍射几何分析大大简化了。利用这个构图法很容易设计如何转动晶体使其产生某个特定方向的衍射。

埃瓦尔德球构图是非常有用的，可用来解释各种衍射几何方法中的衍射现象。它的主要优点是无需计算就可解释衍射现象，依靠作图加上思考，就可把衍射结果直观地显示出来。此外，它也简化了分析晶体学轴与面之间的复杂关系。

4.7.3　单晶衍射术

目前已发展了相当多的记录单晶体衍射图的技术，每种显示方法都有自己的特点。同

一倒易点阵的显示结果会因所用衍射几何的不同而有所区别。在图 4-22 所示的实验方法中，处于 X 射线中的晶体绕它的 **a** 轴旋转，围绕晶体放置圆柱形感光底片，倒易点阵的 $0kl$ 阵点将投影在底片的一条通过原点的水平线上而被记录下来。称这种衍射术为回摆照相或周转照相术，它能快速地测定旋转轴的周期长度。衍射斑点排列在不同高度的水平线(层线)上，同一个层线上的衍射斑指数具有 nkl 的形式，即同一层线上斑点具有相同的 n 值。底片上倒易阵点的强度与单胞中原子种类及位置有关，后面将讨论这个问题。记录下的衍射斑点图称为强度加权的倒易点阵。

• p. 285 •

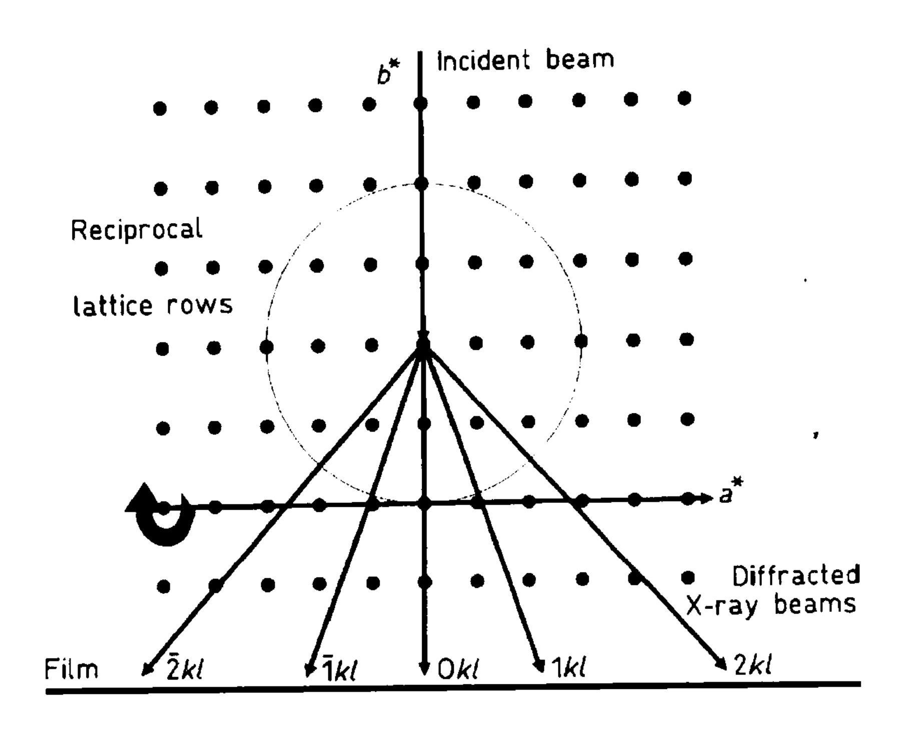


图 4-22　周转照相的实验安排

来自一个倒易点阵平面内的反射，都投影到一条层线上，由于倒易矢量长度相等的阵点在晶体旋转时会与反射球同一位置相交，从而一个衍射斑对应不止一个倒易阵点，使得衍射斑的指标化变得很困难。最早设计出来可把斑点指标化并可测量其强度的是 Weissenberg 相机。在这个装置中，安放了一个屏，它只记录待测量的那个层线上的衍射斑点。底片随晶体的旋转而左右运动，那些不同指数但有相同或接近相同面间距的衍射斑点就被分散开，并记录在底片的不同位置上。图 4-23 是一个 Weissenberg 相机的外貌，图 4-24 是一个晶体的 $0kl$ 晶带衍射斑在底片上的分布图，这是一个变了形的倒易点阵，但可用来指标化。

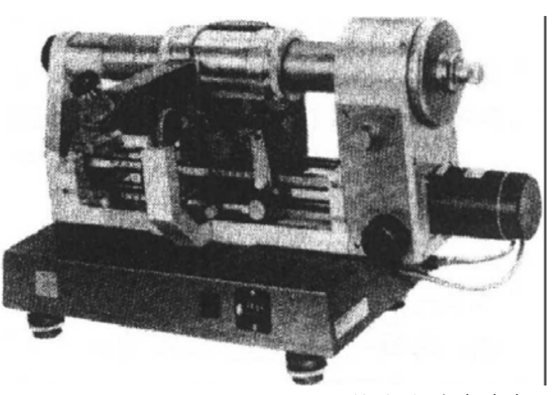


图 4-23　Weissenberg 相机。晶体在底片盒内部，底片盒放在一个可移动的底座上

Martin Buerger(1964)设计了一种单晶衍射照相机，叫旋进照相机，它能把倒易点



图 4-24 显示 $0kl$ 倒易点阵网格的 Weissenberg 照片

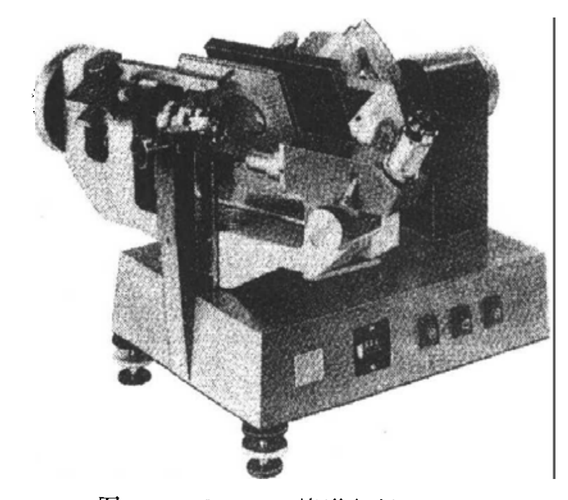


图 4-25 Buerger 旋进相机，层-线屏位于晶体与底片盒之间

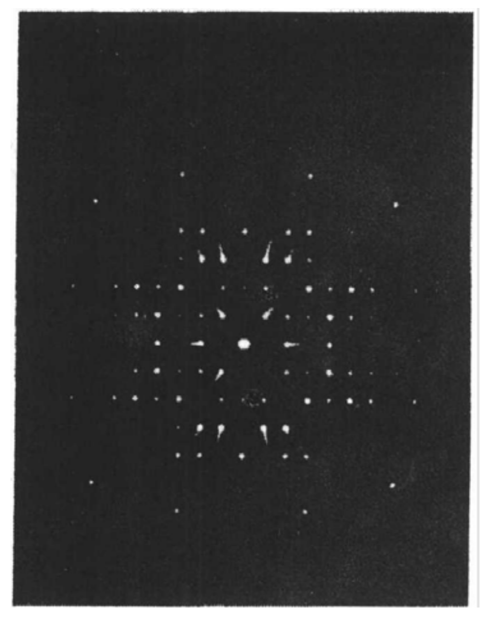


图 4-26 草酸氨 $0kl$ 晶带的旋进照片

阵图正确地记录下来。在记录衍射图时，晶体要绕 X 射线束做旋进运动。在做这种运动时，如果底片与要拍摄的倒易点阵平面保持平行，就可以拍到一个未形变的倒易点阵平面图。图 4-25 是一个具有层-线屏的这种照相机。遮挡屏允许待测的倒易点阵层通过其环状孔。图4-26是用这种方法摄取的草酸氨的 $0kl$ 层的照片。

· p. 286 ·

目前，大多数的单晶衍射测量都是在自动单晶衍射仪上进行，这些仪器有四个独立的自由度(四圆衍射仪)，能给反射球上的每一个倒易阵点定位，电子扫描探测器同时记录下该阵点的强度。用这种方法每天可测出几千个阵点的数据。对于具有超大单胞的材料，已经发展了二维阵列探测器，能快速测量上千个衍射强度数据。能快速记录下大量的衍射强度是当前发展强度测量的重要课题。这方面迅速发展的一个例子是二维电荷耦合器件(CCD)，它能记录下约为 30cm^2 区域的 X 射线，分辨率为 100μm 数量级。

另一个迅速发展的应用晶体学的领域是利用高亮度的同步加速器的光源，可收集极小晶体单晶衍射强度的全部数据。衍射仪测量时，样品的正常尺寸量级是 0.1—0.3mm。最近的一些研究工作已能从体积为 10—100μm^3 的晶体获得全部衍射数据，如 Newsom 等人(1991)收集到了 7μm 的沸石晶体单晶强度的数据，这个尺寸相当于样品每个边上只有 2500 个单胞。

4.7.3.1 X射线形貌术

· p. 287 ·

X射线形貌术是使一个单晶体特定晶体学平面成像的技术。在Lange照相法中，一束窄的准直X射线照射在按布拉格角方法放置的样品上(例如(111)反射方位)，产生的一条细窄衍射束将穿过底片。晶体和底片同步运动，晶体中一个条带区内的(111)面产生的X射线衍射束将被记录在底片的一个相应条形带上。记录在高分辨底片或核乳胶感光板上的像显示出晶体的不完整性、晶粒边界及畴结构。这种形貌的分辨率为1μm，它比电子显微镜低三个数量级。不过，X射线形貌可检测晶体的较大面积，是不损伤样品的检测，而且对外部环境无要求。高强度的同步加速器光源，可提供全部平行的光路几何，无需晶体和底片的运动。这些技术在单晶材料制备，特别是在单晶硅的生产中，得到了广泛的应用。

4.7.3.2 劳厄和Kossel法测定取向

另外两个测定单晶取向的技术对材料科学与技术是非常重要的。Laue技术得名于Friedrich，Knipping和von劳厄(1912)首先用这种方法记录了X射线衍射图。这种方法是用白色X射线束照射单晶体，这样就可有相当多的平面遇到合适的波长满足布拉格条件产生衍射。用倒易空间作图法描述这个过程时，要把白色X射线束绘制成一系列彼此套起来的埃瓦尔德球，它们有一个公共切点，即倒易点阵原点。每一个球的半径为$1/\lambda$，λ对应着X射线束中大大小小的波长。这种实心埃瓦尔德球像层状的洋葱皮，位于实心球里边的倒易阵点要与它们各自相交而处于衍射位置。图4-27说明了这种情况。这个几何构型意味着每一晶体学晶带中的反射将位于围绕晶带轴的一个锥体底边缘上。锥体与底片相交的角度不同，决定了属于一个带轴的衍射斑点将位于双曲线上或者椭圆上。

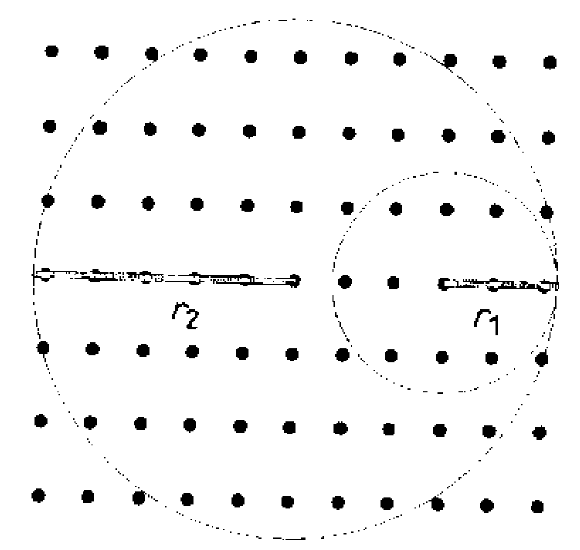


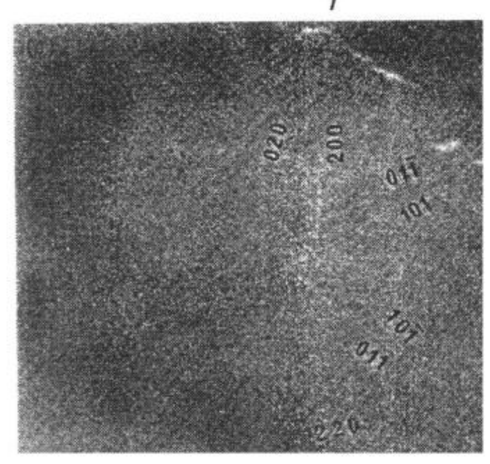
图4-27 劳厄法的倒易点阵构图，位于两个极限埃瓦尔德球之间的倒易阵点将产生衍射

这个技术有透射式拍照和反射式拍照。透射式拍照时，底片放在晶体后面；反射式拍照时，X射线束穿过底片中的一个小孔射到晶体上。对这种衍射图进行定量解释比较困难，原因是底片上衍射斑点的位置完全依赖于晶体取向。由于这类照片上的衍射斑点分布直接显示了指向底片的倒易轴方向上的对称性，所以在工业或科研领域中，对大尺寸单晶确定特殊取向时，都得到广泛的应用。由于劳厄法是唯一的用于大尺寸单晶定向的实用方法，因此已经设计出了解释劳厄图的自动化程序。此外，还提出了大量算法用于解释劳厄图，使劳厄法得到了广泛的应用。

· p. 288 ·

对材料科学较为重要的另一个单晶衍射方法是Kossel(1936)的照相术。Kossel衍射法是一种处理单晶体的技术，这个单晶体可以是材料中一块多晶聚合体的一部分。衍射现





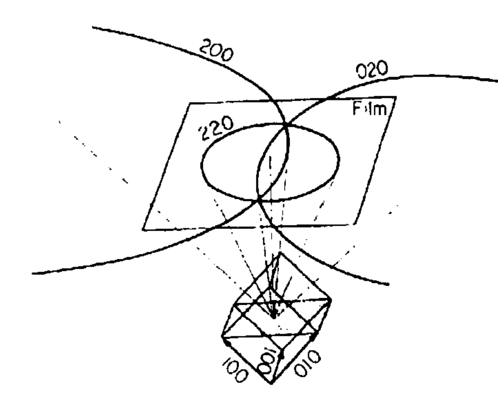


图 4-28 利用由 20kV 电子束激发的 FeK_{α} 辐射，从 10μm 厚的 3%Si 钢(100)[001]单晶产生的 Kossel 线(Dr. Yukio Inokuti 提供)

象的发生起源于细小晶粒中的原子被激发而发出的特征 X 射线。例如，在透射电子显微镜中，当电子束能量高于所观察的材料中 Ti 原子 K_{α} 激发势时，在电子束照射的数 μm^3 范围内，Ti 原子都将发出 K_{α} 射线。这个射线具有球面波的形式，在其下方的各布拉格平面将反射这个球面波而形成多条衍射束。每个衍射束都是一个绕某个倒易矢量的锥面。底片上记录下的是圆圈、椭圆和各种锥体截线，这取决于倒易矢量或与其相关的衍射锥与底片所成的角度。摄取这种照片所需时间很短，仅需几秒，而拍摄一张劳厄照片则需数小时。图 4-28 给出了一张 Kossel 照片，有时会用到赝 Kossel 方法，它是利用改变辐射源来产生 Kossel 衍射的方法。例如，如果希望得到 Cu K_{α}，就把一薄层 Cu 沉积在样品的表面上，当电子束射入 Cu 层时，就会产生所需要的 X 射线。使用这种方法的典型实验是由 Bellier 和 Doherty(1977)给出的。

与劳厄衍射法一样，Kossel 方法也有透射式和反射式。这种单色波衍射方法利用的是从小晶体原子中产生的 X 射线束，它的强度相当弱。因此，透射式衍射要求使用薄到 100μm 以下的薄样品，否则衍射束不能通过它。像劳厄方法一样，Kossel 衍射束多用来研究晶体的取向，只不过这里的样品是多晶材料。在 Kossel 技术中，单色球面波波源非常接近衍射平面，而衍射束要穿行相当长的距离才能到达底片。这种一短一长的光路，使该方法对样品取向的微小倾斜，或对由于应变位移而引起的 d_{hkl} 值的稍许变化非常灵敏。因此，可用此方法估算晶体中的残余应力。Inokuti 等人(1987)应用这种方法从含 Si 变压器用钢的单个晶粒中获得了大约 1500 个 Kossel 衍射图。对具有近似相同取向的所有晶粒着色，可显示 Goss 织构。

· p. 289 ·

4.7.4 择优取向

在多晶块体材料中，晶体择优取向是许多实用材料中的重要课题。相当多的材料的应用价值是由于它们的物理性能具有方向性。例如，用来密封冰箱门的六角钡铁氧体陶瓷磁铁，本来是多晶材料，由于晶体只在[00l]晶向有磁矩，因此，制造和性能控制工艺就包括对陶瓷取向择优程度的控制与测量。像挤压粉末材料那样，拔丝是一种有效的使材料产生择优取向的方法。评估择优取向的类型及择优取向程度的常用方法是测量特定晶向的极

图。简言之，极图就是一个特定的布拉格衍射线在样品三维空间中的强度分布图。极图是在极图衍射仪上测定的，极图衍射仪基本上与单晶衍射仪相同，只不过允许样品沿各种方向转动，同时监测某个反射的衍射强度。它的测试结果就是一张极图，它是一个二维的立体投影图。Bunge(1982)对各种择优取向测定技术作了一个综合评述。有一个非常规的方法可提供所需资料而无需使用昂贵的极图自动测试仪。该方法就是测定材料表层微晶体择优取向时，可借助于把观察到的各衍射线衍射强度与理想(无择优取向)的衍射强度进行对比。理想强度是通过已知原子位置计算出来的。对衍射强度进行比较要规定一个尺码，Snyder 和 Carr(1974)提出了一种与影响强度的因素无关的尺码，可以用来进行上述比较，并能直接计算出在特定晶体方向上性能会增强还是会减弱。在本丛书 15 卷第 10 章(织构的测量与控制)中，Cahn 对现代织构分析做了总结，可供参看。

4.7.5 微晶体尺寸

在图 4-16 中，我们已经看到，当出现衍射时，距离 ABC 一定精确地等于 1λ。几何图形表明，当满足这个条件时，距离 DEF 一定等于 2λ，下层各平面处的类似三角形中相应的边长，也一定是 λ 的整数倍。如果增加入射角 θ，使距离 ABC 变为 1.1λ，那么 DEF 将是 2.2λ，从最下面第六个平面来的散射波与第一个平面散射波的光程差将是 6.6λ，即几乎反位相(0.5λ)、第二和第六个平面散射的波的位相差也是如此。当把各个单胞中的平面都考虑进来时，就会看不到散射出现，亦即在晶体一定深度处的单胞，总会抵消上边某个单胞的散射，除非平面位于准确的布拉格角，此时来自各个平面的散射波处于相同的位相。

• p. 290 •

如果 θ 非常接近布拉格角，距离 ABC 等于 1.001λ，第一个平面的散射波会被晶体中下数第 500 个平面的散射波抵消掉，此时光程差为 500.5λ。如果 ABC 是 1.00001λ，则散射波会被晶体中下数第 50 000 个平面产生的散射波抵消掉。显然，布拉格反射只能在满足布拉格衍射角时出现，并产生一个锐峰。如果晶体只有 1000 Å 的尺寸，以(100)平面 ABC 等于 1.0001λ 为例，能够抵消第一个平面产生的散射波的平面是下数第 5000 个平面，显然超过了晶体尺寸而不会存在[一般金属晶体(100)面间距不超过 5 Å —— 译者注]。因此，在略比布拉格角小的角度位置以及在略比布拉格角大的角度位置处，均有衍射强度，这是"粒子尺寸宽化"衍射线的原因。微晶体尺寸小于测微计可测尺寸时，可用衍射线宽化效应测定其尺寸。比 1mm 大的微晶体有足够多的平面，尺寸宽化效应很微弱，衍射峰显示的是固有的 Darwin(1914)宽度(由测不准原理决定的宽度)，它是由仪器效应引起的宽化(见 4.13 节)。

一个峰的尺寸宽化(β_τ)与微晶体尺寸的关系，可通过 Scherrer 公式(1918)表示出来

$$\tau = \lambda/(\beta_\tau \cos\theta) \tag{4-21}$$

去掉由于仪器效应引起的固有宽化外，衍射峰的宽化可测量小到 10 Å 的微晶体尺寸。由于应力也会引起宽化，它使图形变得复杂了。弥散在基体中的小粒子尺寸，可用 X 射线(或中子)小角散射法来测定。详细情况可参看 2B 卷第 12 章。

4.7.6 残余应力

在材料中有两类效应能影响衍射图形。如果应力是均匀的压缩或拉伸、则称为宏观应

力，此时与单胞尺寸有关的间距相应变小或变大，其结果是衍射峰位置发生移动。借助分析点阵参数可测量这些宏观应力，4.12.4 节将描述有关的问题。

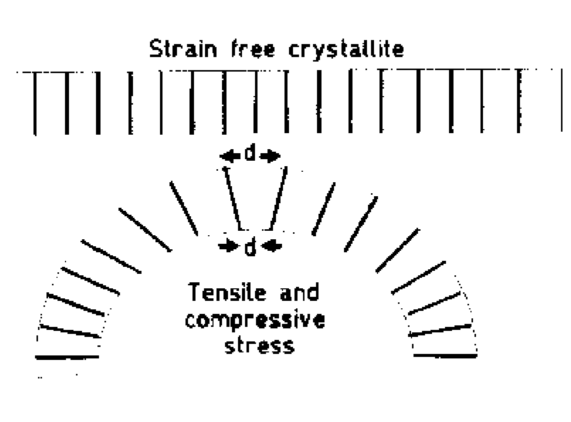


图 4-29　应力使 d 增大和减小

当材料中的残余应力导致拉伸力和压缩力的某种分布时，就形成了微观应力，相应的衍射峰要围绕原来位置而宽化。Langford 等人(1988)和 Delhez 等人(1988)对此效应进行了讨论。尺寸宽化和应变宽化效应一般会产生对称的宽化，衍射峰形中的非对称宽化通常是由仪器效应引起的(见下面 4.13 节)。微晶体中的微观应力有几个来源：空位、缺陷、切变平面、热膨胀和收缩等(见 Warren，1969)。无论是哪种原因引起的残余应力，其结果都会引起 d_{hkl} 值发生变化，围绕正常的无应变的值呈某种分布。图 4-29 表示出了因单胞受到微应力作用而被压缩和拉伸时，d_{hkl} 值也相应增加和减少。

应力引起衍射峰的宽化与残余应力 ε 的关系为

$$\beta_{\varepsilon} = 4\varepsilon\tan\theta \tag{4-22}$$

· p. 291 ·

应力引起的衍射峰宽化与 $\tan\theta$ 有关，而微晶体尺寸宽化遵从 $1/\cos\theta$ 关系，利用这个区别可把两个效应区分开来。常用的区分方法是由 Warren 和 Averbach(1950)提出的，4.13 和 4.13.7 节将结合较新的方法对其进行描述。在本丛书 15 卷第 10 章，Cahn 对残余应力、择优取向的测定方法以及择优取向对残余应力测定的影响做了全面的评述。

4.7.7　X 射线衍射峰的强度

到现在为止，讨论过的衍射理论都是集中在度量方面的，如衍射极大的位置和它与单胞尺寸及形状有什么关系，还没有考虑为什么衍射线的强度是所观察的那个样子，有的强，有的弱。为了了解是什么决定了衍射峰的强度，需要考察决定强度的各种现象。首先要考虑一个电子的相干散射会有多大强度(因原子核质量过大，可以忽略它的散射)；其次要考虑电子在原子中呈空间分布而引起的干涉效应，以及原子在点阵中并不是静止不动，而是以各向异性的方式在振动这一事实；还要考虑单胞中不同位置处原子散射的干涉效应；最后还必须考虑光学效应和吸收效应。

4.7.7.1　束缚电子的 X 射线散射

X 射线是一种电磁辐射，从一个固定点观察，它是一个振荡的电场。这个电场会引起束缚电子振荡(即加速或减速)，再次向整个空间发出辐射。这个过程是相干的，辐射以散射波形式出现，并与原入射波有相同的位相。汤姆孙(1906)首先证明了电子的散射强度可表示为

$$I = \frac{I_0 e^4}{m_e^2 r^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \tag{4-23}$$

式中 I_0 是入射束强度，e 是电子的电荷，m_e 是电子质量，c 是光速，r 是散射电子与探测器的距离。汤姆孙公式表明，强度与距离的负二次方成比例。包含余弦函数的最后一项是偏振因子，它的引入是由于入射 X 射线束是未偏振的，而散射束的偏振强度将随视角增加而减少；汤姆孙公式只描述相干散射辐射，忽略了所有的吸收机制。

4.7.7.2 原子对 X 射线的散射

· p. 292 ·

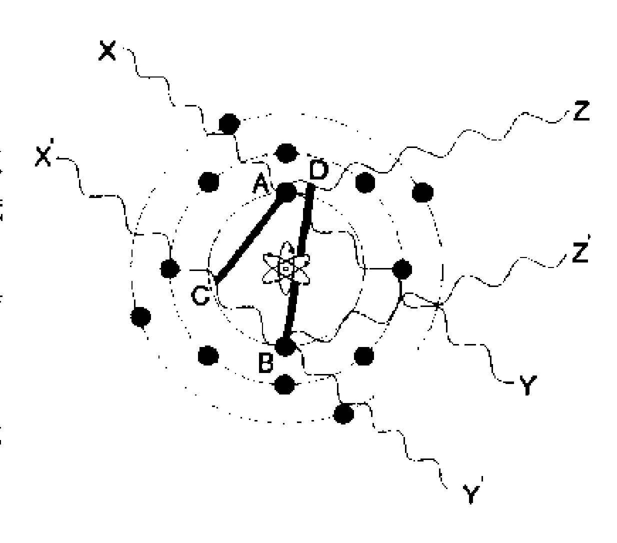


图 4-30 原子对 X 射线的散射

图 4-30 表示出了一个原子附近 A 点和 B 点处的电子产生的相干散射 X 射线束 X 和 X'。当视角为 0°时，散射波 Y 和 Y' 完全同位相，但是，当视角不为 0°时，就会发现 Z' 波比 Z 波多走了 CB-AD 的距离[1)]，因为原子的尺寸与 X 射线波长具有相同的数量级，这个程差会引起相干散射的部分破坏，而使合成振幅降低，因此散射波的强度随视角 θ 增加而减小，这个现象用原子散射因子 f_0 来描述。函数 f_0 以一个电子的散射量为单位而归一化，因此在零度视角时，f_0 等于一个原子或离子所含的电子个数。图 4-31 表示典型的原子散射因子曲线。光程差 CB-AD 与波长和视角有关，可以证明，函数 f_0 是 $\sin\theta/\lambda$ 的函数。对原子周围参与散射的电子分布进行积分，可得到 f_0 的表达式，如(4-24)式所示

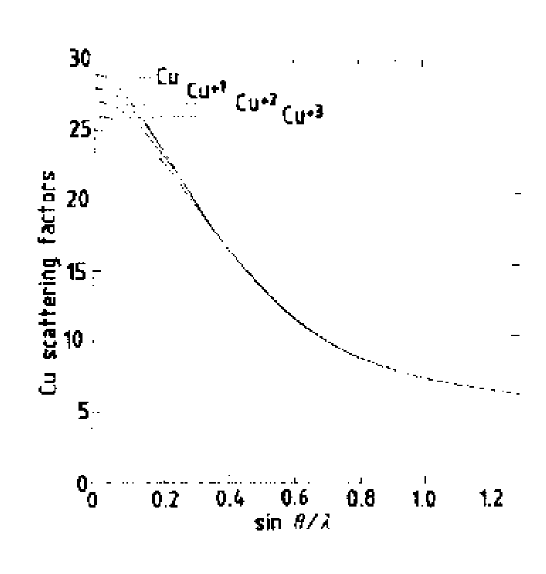


图 4-31 铜原子的原子散射因子 f_0

$$f_0 = \int_0^{\infty} \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} \mathrm{d}r \qquad (4\text{-}24)$$

式中

$$k = 4\pi(\sin\theta)/\lambda \qquad (4\text{-}25)$$

原子周围的电子密度函数 $\rho(r)$ 与量子力学波函数 Ψ 的关系为

$$\rho(r) = 4\pi r^2 |\Psi|^2 \qquad (4\text{-}26)$$

每隔几年，量子力学就会引入一组较好的波函数来描述原子的电子密度，所以就必须重新计算原子的散射因子。除氢以外的所有原子的波函数，都是用近似方法计算出来的，这使原子散射因子总是有一个小的误差。经验表明，使用这些 f_0 进行计算带来的误差要比其它因素引起的误差小得多，对大多数工作是可以忽略的。Cromer 和 Waber(1965)利用 Dirac-Slater 轨道计算出了相当准确的原子散射因子。

1) 由于原图给出了波形，使得它的正确性变差，只能把它看作示意图。　　译者注

4.7.7.3 反常色散

· p. 293 ·

有两个其它的因素也会影响原子的散射强度，一般都把它们作为对原子散射因子的修正来考虑。一个是反常散射现象。在正常汤姆孙散射中，电子的行为被看成是在入射束的振荡电场的激发下的振子。粗略的图像是把这种效应看成为电子相对原子核作真实的前后运动。当辐射频率足够高，使电子在它下一次振荡前就离开了原子核时，就不再受原子核的吸引而复原，此时就出现了离化。这是对光电效应的波动描述。借助上述说明，就能把电子的往返运动看成为一种共振现象。各种吸收边则对应着振动的固有频率。

利用这个过于简化的模型，也可以设想共振频率相当低，低到仅使电子从原子的内壳层轨道跃迁到外层未填满的轨道。电子处于这些状态受有限量子几率限制，当电子在振荡过程中向原子核运动时，就有一个小的滞后时间。这种滞后反过来会引起振荡电子产生的散射辐射的滞后，这种时间滞后会引起散射波的位相移动。物理学家对这种简化可能会持异议，但它却形象地描述了观测到的位相滞后的原因。在描述反常散射时，需要引入一个实部项($\Delta f'$)和一个虚部项($\Delta f''$)来修正正常散射因子 f_0，原子的完整散射因子应为

$$|f|^2 = (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2 \tag{4-27}$$

4.7.7.4 热运动

图 4-30 表明原子的尺寸会在某种程度上破坏电子散射波的干涉效应，这些电子在原子中彼此分开的距离为 X 射线波长的分数量级。如果原子围绕其阵点位置振动，那么它的有效尺寸就要变大，电子散射波间的干涉效应也会被破坏得更多些。从图 4-31 可以看出，静止原子的干涉效应会引起原子散射因子以指数形式随$(\sin\theta)/\lambda$而变化。为了描述由于热运动引起 f 更快地下降，德拜(1913)和后来的沃勒(1928)定义了一个参数 B，它与原子振幅 u 的关系为

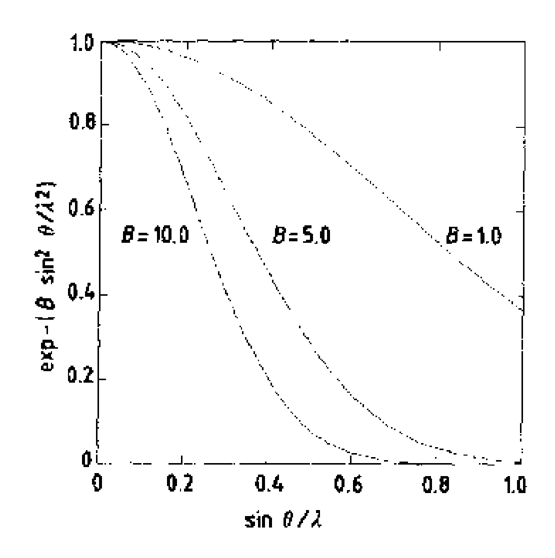


图 4-32 温度参数 B 对 f 的影响

$$B = 8\pi^2 u^2 \tag{4-28}$$

称 B 为德拜-沃勒温度因子。原子振动的大小和方向依赖于温度(即依赖于 kT 的大小，它代表可能得到的热能)、原子质量和把原子束缚在其位置上的力常数的方向与强度。图 4-32 表明 B 的增加对 f 的影响，B 与 f 的数学关系为

· p. 294 ·

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{B\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \tag{4-29}$$

原子在各个方向振动时，有相同的温度因子 B，所以称其为各向同性温度因子。实际上，固体中的大多数原子都有一些特殊的具有较大振幅的方向，因此，较精确地描述固体中这种各向异性的热振动是利用张量来描述的。为此，可把(4-29)式中的 $\sin^2\theta/\lambda^2$ 项改用 $\boldsymbol{d}^{*2}/4$，$\boldsymbol{d}^{*2}$的分

量表达式为(4-20)，将其代入(4-29)，同时把 B 分解为 6 个各向异性项 B_{ij}，则有

$$\exp\left(-\frac{Bd^{*2}}{4}\right)=\exp\left[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2\boldsymbol{a}^{*2}-B_{22}k^2\boldsymbol{b}^{*2}+B_{33}l^2\boldsymbol{c}^{*2}+2B_{12}hk\boldsymbol{ab}+2B_{13}hl\boldsymbol{ac}+2B_{23}kl\boldsymbol{bc})\right] \quad (4\text{-}30)$$

在(4-30)式中，倒易轴间夹角的余弦已包括在 B_{ij}的交叉项中。

4.7.7.5 晶体对 X 射线的散射

晶体是由相同单胞的重复排列组成的，为了求解整个晶体的衍射效应，只需考虑一个单胞的衍射。单胞中一个原子散射的 X 射线由原子散射因子与位相项表示，位相依赖于原子在单胞中的位置。以(100)平面的布拉格反射为例，对于位于单胞原点的原子，规定其散射波的位相角为 0°。如果位于 $\boldsymbol{a}$ 边一半处有一个原子，它就会产生位相角为 180°的散射波。对于(200)平面，这两个原子将具有相同的位相，相角皆为 0°。现在考虑来自一个单胞中所有原子散射波的叠加，这些原子位于不同位置，并以数学表达式描述原子间的相干效应。

用结构因子 F_{hkl}描述单胞中所有原子对(hkl)面产生的衍射线的总贡献。原子的散射波有振幅项和位相项，对单胞中原子散射波进行叠加时，比较方便的方法是在欧拉坐标系中用复数矢量描述散射波，这个坐标系中有一个虚数轴，它与另一个实数轴垂直。矢量在这个坐标系中按矢量加法相加，相加而成的矢量就是两个分矢量代表的散射波相干涉而形成的合成波。用矢量代表原子的散射波时，需要知道矢量的方向和大小。波的振幅等于原子的散射因子 f，把它定义为代表该原子散射波的矢量的长度。利用极坐标中的角度代表相角来确定矢量的方向。

欧拉坐标系中的任一矢量，都可分解为它的分量形式：$f\cos\phi+f\mathrm{i}\sin\phi$，式中 ϕ 是相角。利用熟知的 Euler 关系式，可把这些矢量表示为指数形式：

$$f\exp(\mathrm{i}\phi)=f\cos\phi+f\,\mathrm{i}\sin\phi \quad (4\text{-}31)$$

这个表达式可推广到一个单胞中有 N 个原子的情况。每个原子的散射波振幅等于它的原子散射因子，相角具有如下形式：

• p. 295 •

$$\phi=2\pi(hx_j+ky_j+lz_j) \quad (4\text{-}32)$$

式中，x_j、y_j、z_j 代表第 j 个原子在单胞中的坐标。描述单胞的散射问题简化为对单胞中每个原子的散射波相加。合成波即前面讲过的结构因子 F_{hkl}，它代表单胞中所有原子对(hkl)平面衍射波的贡献。它的表达式为

$$F_{hkl}=\sum_{j=1}^{\text{number of atoms}} f_j\cdot\exp[2\pi\mathrm{i}(hx_j+ky_j+lz_j)] \quad (4\text{-}33)$$

求和是对单胞中所有原子进行的。图 4-33 给出了一个单胞的合成波 F_{hkl}，该单胞中仅有 2 个原子，每个原子的散射波及合成波都用矢量表示。

4.7.8 X 射线强度的计算

观察到的第 i 个(即 hkl)布拉格反射的强度与 F_i^2 成正比。已知单胞中原子的位置(x、y、z)，就能计算出结构因子，并进一步得出其强度。除了汤姆孙公式(4-23)，还有几项影响

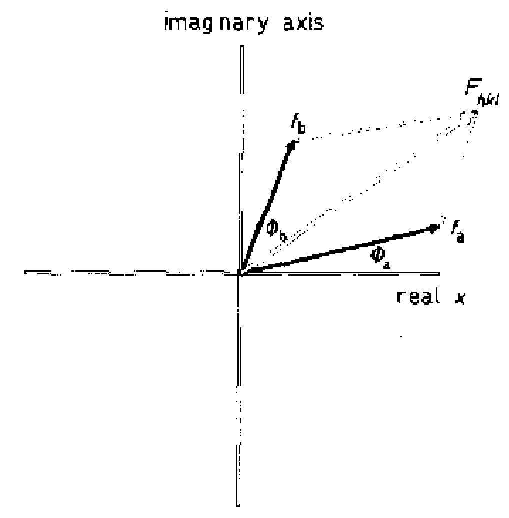


图 4-33 代表单胞中两个原子散射波的矢量 f_a 和 f_b 相加，合成了单胞的散射波(F_{hkl})

强度的因素也必须加以考虑。二项与样品有关、三项与测量强度所用的衍射实验类型有关。

——同一类平面(晶形)中平面族的数目称为该类平面的多重性因子。对于第 i 类型平面，记为 M_i，它直接影响衍射强度。例如，对 **a** 与 **b** 轴成 90°的单胞，它的(110)、($\bar{1}$10)、(1$\bar{1}$0)、($\bar{1}\bar{1}$0)反射是等价的，$M_{110}=4$。当 **a** 和 **b** 轴不正交时，(110)和($\bar{1}\bar{1}$0)等价，($\bar{1}$10)和(110)等价，但相互不等价，此时有两个衍射峰，它们的 M_i 均等于 2。

——考虑动力学散射，需要一个标量因子 $1/(2V)^2$，式中 V 是单胞的体积。

——洛伦兹因子，它是倒易空间中一个阵点保持在反射球上的时间的度量。例如，高角度(即长的)倒易点阵矢量切割埃瓦尔德球时，与球形成正切关系。与低角反射相比，高角反射会在较长时间内保持反射位置而增加衍射强度。对粉末衍射仪，在强度计算公式中，增加 $1/(\sin^2\theta\cos\theta)$ 项，这种效应可予消除。此时所有的反射都具有相同的强度尺度。通常洛伦兹因子和汤姆孙公式中的偏振项合在一起，称之为 Lp 修正。

• p. 296 •

——晶体单色器的附加偏振也会影响衍射强度。单色器对衍射束的影响用 $\cos^2 2\theta_m$ 描述，其中 θ_m 是单色器的布拉格角。

——计算衍射强度需要考虑的最后一项是由(4-10)式描述的吸收问题。各衍射束在样品中走过的路程是不同的，依赖于衍射角及实验方法。对使用平板状样品的粉末衍射仪，被照射的样品体积与衍射角无关，吸收项简单地约化为 $1/\mu$。其它几何形状的样品，例如柱状的，其吸收项为一个与布拉格角有关的三角函数。

综合考虑上述几项，对于粉末衍射仪方法，物相 α 的第 i 个衍射线的强度公式可写为

$$I_{i\alpha} = \frac{I_0\lambda^3e^4}{32\pi r m_e^2c^4}\,\frac{M_i}{2V_\alpha^2\mu}\,|F_{i\alpha}|^2\cdot\left(\frac{1+\cos^2 2\theta_i\cos^2 2\theta_m}{\sin^2\theta_i\cos\theta_i}\right) \qquad (4\text{-}34)$$

式中

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{\text{number of atoms in cell}}\left\{(f_{j0}+\Delta f_j+\Delta f''_j)\cdot\exp\left[-B_j\sin^2\left(\frac{\theta}{\lambda}\right)^2\right]\right\}\cdot\exp[2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)] \qquad (4\text{-}35)$$

利用(4-34)式计算的衍射强度与观测强度相当好的一致，表明推导过程中的物理思想是完全正确的。在晶体结构测定中，离不开这种强度的计算与对比。1913 年，布拉格在这方面的开创性工作奠定了现代固态科学的基础。为了检验一个晶体的结构模型是否正确，需要利用布拉格定律(4-16)式和点阵参数表达式(4-20)式，计算可能的衍射线位置，然后利用(4-34)式计算这些衍射线的强度。晶体结构模型中的稍许差错，都使计算的强度偏离观测强度，很容易识别这种差别。对单晶衍射术的情况，每个衍射强度可独立测定，只需使用最小二乘法就可对原子位置进行精确调整。对于具有低对称性的材料，其粉末衍射图中谱

线过密，不易分开，不适宜用最小二乘法来处理整个衍射图。这时可用 Rietveld 方法，详见 4.13.8 小节中的讨论。在材料实验室中，计算衍射图往往是用来检查衍射图中某种反常现象所反映的结构上的变化，如晶体择优取向，固溶效应等。为此目的使用的最普遍的程序是 D. K. Smith(1982)设计的 POWD10。

4.7.8.1 系统消光

在有心布拉维点阵中，单胞中的原子要按阵点分组。一个阵点可以代表一个原子团，有心单胞中的每个阵点都代表完全相同的原子团。因此，在体心单胞中，位于 x, y, z 处的原子与位于 $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ 处的原子是相同的。结构因子可分解为由每个阵点所代表的原子的散射因子的和，

• p. 297 •

$$F_{hkl} = \left\{ \sum_{j=1}^{(\text{number of atoms in cell})/2} f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right\} + \left\{ \sum_{n=1}^{(\text{number of atoms in cell})/2} f_n \cdot \exp\left[2\pi i \left(hx_n + \frac{h}{2} + ky_n + \frac{k}{2} + lz_n + \frac{1}{2} \right) \right] \right\} \quad (4\text{-}36)$$

如果 $h+k+l$ 的和是偶数，(4-36)式中第二项将包含一个整数指数项，2π 的整数倍对这一项的数值没有影响，此时公式简化为

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{(\text{number of atoms in cell})/2} 2f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (4\text{-}37)$$

如果 $h+k+l$ 的和是奇数，(4-36)式的第二项将包含一个具有 $2\pi(0.5)$ 的指数项，这使第二个求和中的每一项都是负数。对第一个求和中的每一个原子散射矢量，在第二个求和中都有一个大小相等方向相反的散射矢量与之对应，结构因子(因此对具有 $h+k+l$ 之和为奇数的所有反射强度)等于零，这个现象叫系统消光。类似的分析表明，不同的有心布拉维点阵，有不同的消光条件。螺旋轴和滑移面也会引入消光，使某类反射为零。这种由于单胞中原子位置的特殊分布引起的消光，除满足系统消光条件外，还要受到额外的限制，这类反射是一种偶然不出现的反射。

4.7.8.2 初级消光，次级消光与微吸收

到现在为止，提出来的有关理论处理都是针对理想非完整晶体。理想非完整晶体是指晶体由小的嵌镶块组成，嵌镶块之间有少许取向差，这种取向差通常是由晶体中的非完整性产生的应变能的释放引起的。在某些情况下，非常完整的细小晶体接近理想完整晶体，它的布拉格平面延伸长距离时，d 值也不变化。在这些非常完整的晶体中，动力学效应会使通过晶体的衍射束强度减弱。晶体中每一个较深层的布拉格平面，如果处于反射位置，就会反射一部分入射束，使其离开晶体。如果平面像理想晶体那样处于完全平行位置，那么即将离开晶体的光束会受到位于上方多个布拉格平面的反射，这些反射束又折回晶体。这种双重反射波的位相与原入射束的位相恰好相反(每一次反射都引起 $\pi/2$ 的位相差)，从而引起衍射峰的观测强度减弱。这种效应叫初级消光，Darwin (1922)首先描述了这一效应，Zachariasen(1945)对其进行了定量的描述。

完整晶体中的另一个动力学效应叫次级消光。在入射束到达任一有意义的深度之前，

强反射使入射束中大部分光束形成衍射波而离开晶体，入射束就不能进入晶体较深部分。处于这一地区的布拉格平面，本来可以反射入射束，但实际上没有机会参加反射，从而对衍射束强度无所贡献。其结果是强反射线强度的降低程度要比弱反射多。

· p. 298 ·

对于高度完整晶体，上述两种消光效应都会使计算的强度与观测强度不同。对这种现象进行定量描述是很困难的，一般可通过研磨方法把应变、不完整性引入晶体，予以控制。通常认为几十微米尺寸的微小晶体中，不显示明显的消光效应。但 Cline 和 Snyder(1983、1987)的研究表明，对小到 1μm 的细小晶体，消光效应对强度的影响仍然很明显。

还存在另一种效应，它能干扰多相混合物衍射峰的相对强度。当 α 相微晶体处于 β 相微晶体的上方或下方时，就出现微吸收。如果入射束在 α 微晶体内的穿行时间极短(即微晶体很小)，可以用混合物的平均质量吸收系数来描述其吸收效应。如果在 α 微晶体中穿行时间长(即微晶体大)，就需要用一个接近纯 α 相的质量吸收系数描述其吸收效应。Brindley(1945)首先描述了这个现象，在进行定量相分析时，需要注意这个问题。与消光现象类似，当晶体尺寸减小时，这种效应的影响也随之降低。

4.7.9 视觉、衍射和散射过程

当电磁辐射照到物体上时，会出现各种现象，其中之一是发生相干散射。入射辐射被散射到各个方向，并保持位相不变。当可见光投射到一个钟上时，人的眼睛会接收某些散射辐射，这个钟的像就会投影在视网膜上。这个过程实际上是钟的像被编码在散射波中，人眼中的水晶体又对其进行编码。从数学上描述这个过程，就是对像进行编码，是对原始像进行傅里叶变换，人眼中的水晶体则进行另一次傅里叶变换，使像再现而投影在视网膜上。全息照相术可把这种傅里叶变换记录在底片上，人眼观察这个底片时，可看到编过码的信息，并能把它转换成物体的像，这个像是一个出现在底片后方的三维像。

· p. 299 ·

当 X 射线遇到组成晶体的原子时，散射波携带着晶体结构像的傅里叶变换。如果有一个可使 X 射线弯折的透镜，就可以利用它使晶体中的原子成像。或者如果有一个 X 射线激光器，就有可能利用可见光激光器产生晶体结构的全息图，把它投影到屏幕上。这需要有一种办法能够产生完全共格的 X 射线，目前还未能实现这一设想。在研究晶体结构时，只能继续使用自 1913 年以来发展的各种方法。

尽管没有找到一种可用来做成 X 射线透镜的材料，但可在计算机上利用一个数学透镜模拟上述过程。单胞中 x,y,z 位置上的电子密度 $\rho(x,y,z)$ 是结构因子的傅里叶变换

$$\rho_{(x,y,z)} = \frac{1}{V}\sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot \exp[-2\pi(hx + ky + lz)] \tag{4-38}$$

式中 V 是单胞体积。需要指出，在这个傅里叶级数中出现的是 F_{hkl}，而不是 F_{hkl}^2 项，后者可通过测量衍射束强度予以测定，但因无法测出位相，也就无法从实验上测出 $|F_{hkl}^2|$。

F_{hkl} 是一个复数，由于只能测量 $|F_{hkl}|$，意味着在强度测量过程中丢掉了它的位相。只能采用其它方法测量出位相来，求得位相项的方法一般称为位相问题。

由于 Patterson(1938)的早期工作以及后来 Karle 和 Hauptmann 的贡献(两位学者已凭此贡献获得 1985 年度诺贝尔奖)，使这个难题得到了很好的解决，直接用计算机计算已

得到约 90%的晶体结构(利用单晶的衍射数据)。解决位相问题后,求得 F_{hkl}就能计算出单胞中任意 x、y、z 处的傅里叶级数,从而给出电子密度分布图(在中子衍射情况下,给出核自旋密度分布图——有关中子衍射的详细资料可参考本丛书中 von Dreele 写的 2B 卷第 19 章)。

4.7.10 非晶 X 射线学

没有位相因子的衍射强度,也可置换 F_{hkl}项构成如(4-38)式那样的傅里叶合成。这种 $|F^2|$级数合成由 Patterson(1935)最早进行了解释。他给出的是单胞中的键距离图,而不是一般傅里叶变换得到的原子分布图。可利用测量的强度直接计算出 Patterson 图,图中的峰与单胞中原子间键距离矢量相对应。每一个键距离矢量的原点都在 Patterson 函数的原点上,因此,Patterson 图好像是不同长度的一包针,它们从同一原点指向各个方向。在 Patterson 函数中,峰的高度对应着组成每一个矢量的两个原子电子密度的乘积。这种三维键距图被广泛地用来建立 F_{hkl}项的位相,这样就可利用(4-38)式确定单胞中的原子分布图。

如果把三维键距图中的所有矢量都画在仅以距离 r 为函数的一维轴上,则有

$$g(r)\mathrm{d}r = 4\pi^2\rho(r)\mathrm{d}r \tag{4-39}$$

式中 $g(r)$ 为熟知的径向分布函数(RDF)。这个函数的极大值对应着材料中距某个原子 r 处的近邻原子壳层。德拜(1915)首先指出,对一列无定型排列的原子的散射进行傅里叶变换,就可得到玻璃的 RDF。Warren 和 Gingrich(1934)完善了这一理论,目前,已成为分析玻璃和液态结构的基本方法。有兴趣的读者可参看 Wright(1992)的文章,该文对非晶材料的 X 射线与中子散射问题作了非常详尽的评论,也可参看本丛书第 9 卷第 4 章,Gaskell 在该章中对非晶散射问题作了完整的描述。

• p. 300 •

4.8 X 射线吸收谱学(XAS)

4.8.1 广延 X 射线吸收精细结构(EXAFS)

在 4.4.6 节中,已经描述了吸收边现象,并表示在图 4-18 中。这种吸收谱的精细结构,可在高分辨率实验的吸收边上直接观察到,它与成键分子轨道诱导 K 电子基态能量微小移动有关。多年来,人们已经注意到,吸收边有一个广延的精细结构。图 4-34 中表示出了含超导相 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 组分的玻璃中铜原子的吸收(Bayya 等,1991)。70 年代,已对这种广延 X 射线吸收精细结构做了正确解释。设想一个被离化的 K 电子,以一个球面波的形式离开原子向外运动,这个球面波就会受到离化原子附近配位层中原子的反射而返回来,因此,EXAFS 依赖于配位层内原

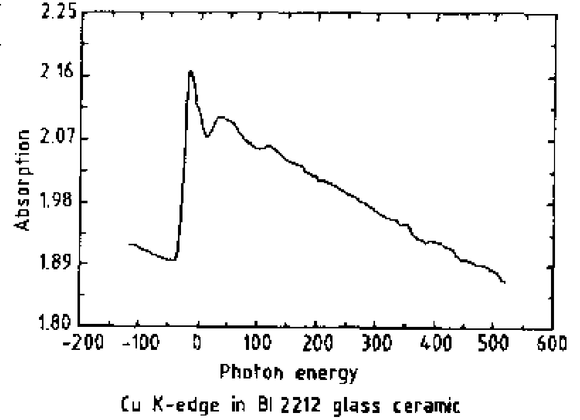


图 4-34 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 玻璃中铜的 K 边吸收谱

子的数目和类型。

在4.4.6节中，曾引入了线吸收系数μ，现在必须认为它有两个分量，第一个是μ_0，它是一个没有任何近邻的孤立原子的吸收系数；另一个是χ，是μ的振荡分量，它来自近邻原子反射回来的光电子的自相干涉。χ与μ和μ_0的关系为(Lengeler，1990a)

$$\chi = \frac{\mu - \mu_0}{\mu} \tag{4-40}$$

显然，背反射波的振幅与近邻原子的排斥场(即近邻原子上的电子数)及离开中心原子的各个近邻配位层中的原子数有关。干涉程度还依赖于背反射波的位相，而它又与近邻原子离开中心原子的距离及光电子的波长有关。散射理论表明，EXAFS的信号χ的表达式为

$$\chi(k) = \frac{1}{k}\sum_i \frac{N_i}{R_i^2}F_i(k) \cdot \exp\{(-2\sigma_i^2k^2)\sin[2kR_i + \phi_i(k)]\} \tag{4-41}$$

式中，N_i是距离吸收原子R处的第i个配位层中的原子数；F_i是近邻原子的背散射振幅；ϕ是由于发射光电子所引起的位相移动；σ_i是吸收和散射原子间的平均相对位移(德拜-沃勒因子)。

• p. 301 •

4.7.10节的径向分布函数(4-39)式，可描述为一个结构中所有键距离的一维投影。无论是晶体，还是非晶材料，对X射线散射做傅里叶变换，就能得到这个函数。修正背底后的EXAFS信号的傅里叶变换，会给出材料中一个吸收原子处的原子径向分布函数。这个函数表明离开中心原子在一定距离处遇到其它原子的几率，它是表征非晶、无序和准晶材料结构的一个很有效的方法。很容易解释它所提供的数据，因为它只涉及吸收原子周围的配位层，而不是所有原子全部近邻配位层的叠加。以后还要讨论到用X射线衍射线宽化法可以测定非常小的晶体尺寸，但对小到只有几百个原子组成的原子簇进行测量时，就不适用了，背底掩盖了全部衍射信号。对于这种情况，可利用EXAFS分析这些基本上是非晶的原子簇，Apai等(1979)对Cu和Ni原子簇作了分析，Zhao等(1989)对Ag、Mn、Fe和Ge原子簇进行了分析。

作为非晶分析的一个例子，图4-34(Bayya等，1991)给出了一个玻璃超导化合物$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$中Cu原子EXAFS信号。这个光谱是在Brookhaven国家实验室，利用国家同步加速器轻光源装置测量的。铜的K-吸收边谱是从玻璃以及把它加热后形成的玻璃陶瓷中收集的，CuO作为标样材料。

用相干函数χ表示的EXAFS振荡，是从图4-34所示的吸收谱中提取出来的，这要通过拟合背底并予以扣除及用样条拟合(Teo，1986)进行归一化，对振荡函数做傅里叶变换，得到原子的RDF，如图4-35所示。傅里叶变换所得数据中的距离并不准确，需要通过相移修正才能给出实际原子间距的精确数值。对氧离子配位层对应的峰进行傅里叶变换，可提供相移修正的数据。单个配位层的数值拟合是通过傅里叶滤波曲线法，使用的氧原子背散射振幅是理论计算值(Teo等，1977)。

在图4-35中，第一个主峰对应于Cu—O距离。为了确定玻璃和玻璃-陶瓷的结构参数，用CuO作标准样品。利用CuO结构中已知的Cu—O键距和配位数，可确定出Cu—O对的位相函数。背散射振幅是用理论计算值。把它们代入玻璃和玻璃陶瓷的傅里叶谱中，进行曲线拟合，即可得到Cu—O的精确间距及配位数。图4-36表示这些样品的$k^3\chi(k)$拟

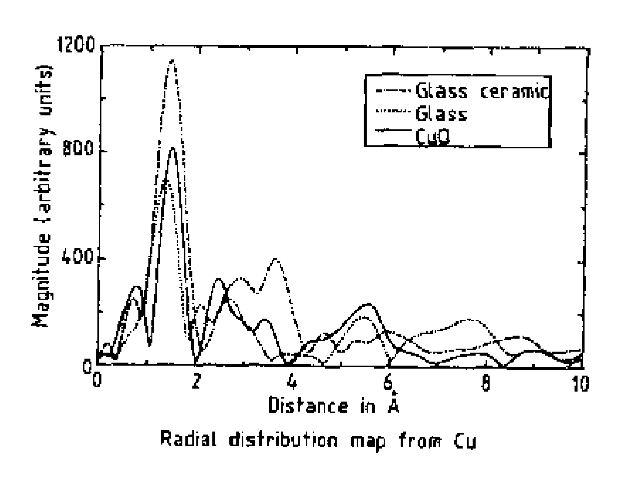


图 4-35 CuO、$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 玻璃和玻璃陶瓷中 Cu K 边 EXAFS $k^3\chi(k)$的傅里叶变换

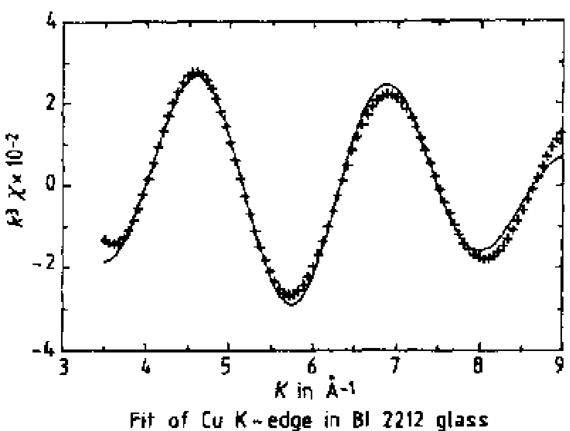


图 4-36 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 玻璃中 Cu K 边 EXAFS振荡曲线，实线是用傅里叶滤波法得到的，十字线是模拟的曲线

合曲线，式中 $k=2\pi/\lambda$，是波矢的数值。

• p. 302 •

表 4-6 中列出了用最佳拟合最小二乘法修正的键距和配位数。在 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 玻璃陶瓷中，得出的 Cu—O 键距为 1.91Å，每个铜原子周围有 6 个有此间距的氧原子。这些值与用传统的 X 射线结构分析得到的晶体材料的值符合得很好。不过，在玻璃中观察到一个较短的 Cu—O 键距，其值等于 1.83Å。这种玻璃中 Cu—O 键距的减少可归结为 Cu 离子氧化状态的变化及晶体场能量的消失，后者会把原子从能量最低的位置拉开。Lengeler(1990b)对 X 射线吸收谱学的各种技术作了很好的评述。

表 4-6 用 Cu K 边得到的 Cu—O 键距和氧的配位数

化合物	Cu—O 键距 R(Å)	配位数，N
CuO(标样)	1.96	4.0
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$玻璃	1.83	3.9
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$玻璃-陶瓷	1.91	6.0

4.8.2 反射测量术

近年来，材料工业使用薄膜材料不断增多，对这些厚度通常小于 1μm 的薄膜进行表征时，主要涉及测量化学成分、相组成、晶体结构、厚度、表面粗糙度和密度。所有这些性质都可通过减少入射 X 射线束的角度直至出现全反射现象，即实现掠射入射条件时进行测量。当角度为 0.5°时，入射束在样品表面可形成驻波。入射束进入材料的深度范围可从高吸收材料的 20Å 到水的 70Å。基于这个现象，目前已开展了一些令人鼓舞的应用(Lengeler，1990b)。

由于入射 X 射线束进入材料非常浅，所以 X 射线分析技术，如荧光、衍射和吸收，在全反射条件下，对表面都非常敏感。当入射角从临界角增加到它的几倍时，入射束进入样品的深度可达 1μm。一些研究者利用这一现象测量薄膜的荧光和衍射信号随深度的变化，分辨深度变化几乎达到 Å 的水平。

• p. 303 •

在掠射时，样品表面也会出现非涅耳反射，反射的图案依赖于材料的密度和表面粗糙度，可以很容易地测定出这两个参量。如果薄膜样品是沉积在另一种成分的衬底上，那么掠射的 X 射线束将在薄膜以及薄膜与衬底界面处发生反射，两处发生的反射波会产生一个相干波图像，如图 4-37 所示。干涉图直接给出薄膜的厚度。掠射 X 射线术在材料表征领域中是一个新的很有效的工具。读者可在 Huang 等(1991)的著作中找到这些技术的总结。

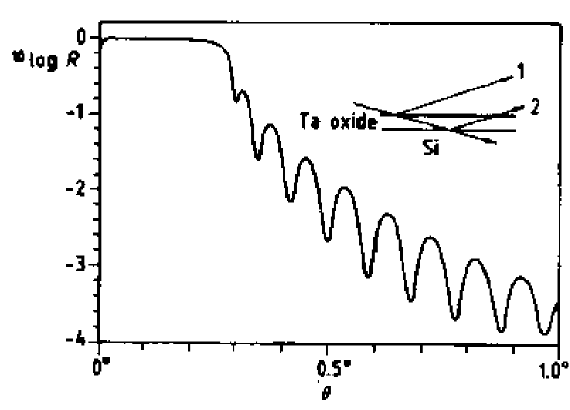


图 4-37 钽氧化膜对 9800eV 光子的反射率，薄膜是用化学气相沉积法于 410℃沉积在 Si 衬底上形成的

4.8.3 X 射线层析照相术

在医学领域，需要对人体做非破坏性测试，从而发展了一种 X 射线层析照相术。这种照相术的最普通方式是让射频波通过大脑，并监测它们被氢核磁共振引起的吸收情况。吸收过程在原理上与图 4-4 所示的相同，不同的是大脑(或者光源及探测器)要向各个方向旋转，从而收集三维的吸收数据。层析照相术发展过程中最富创造性的部分是计算机算法的写入，它可重构大脑或其它器官全部三维图像。

最近，一些 X 射线晶体学家(如 Kinney 等，1990)利用同步加速器辐射的高强度和波长可调性，采集了固体材料的三维吸收数据。借用医学上的层析算法绘制了固体实物内部的完整三维图像，这是一个不破坏物体的检测，即无损检测。这个技术的分辨率目前为 1μm，可用来检查各类陶瓷材料。由于陶瓷材料在切片、抛光和整件样品表征方面存在的困难，全三维定量显微结构测试的实例只有几个，对于进行完整的显微结构分析而言，层析 X 射线法目前只是提供了一个新的途径。

4.9 X 射线粉末衍射

以上叙述的分析方法可以预言一个晶体衍射 X 射线的角度。衍射束强度是另一个容易测量的参数，它是单胞中原子的类型和位置的函数，衍射角和衍射峰强度是一个特定晶体结构的表征。因为没有两个原子会具有完全相同的尺寸和完全相同的 X 射线散射本领(即电子数)，每个材料都有自己的一组面间距 d_{hkl}和确定的衍射束强度分布。这种唯一性可用来确认不同的物质，就像人的指纹那样，它的唯一性可用来进行人的鉴别。

• p. 304 •

单晶体中某组原子平面会在 θ 角处衍射入射 X 射线，θ 角由该组平面的面间距决定。但对于大多数材料，往往不是单晶体，而是由数目相当多的微小单晶体组成，这类材料可以是粉末，也可以是多晶聚合体。人类使用的大多数材料，如陶瓷、高分子材料和金属，大多是由粉末制成的，因而是多晶体。多晶材料中的微小晶体具有各种可能的取向，X 射线进入这种粉末样品时，各种可能的原子平面均被照射，但只有满足特定衍射角 θ 的那组平

面才能出现衍射，或者说，不同组的原子平面将在不同的衍射角 θ 上产生衍射束。如果改变 X 射线探测器与入射束的夹角(2θ)，探测器就会接收到粉末中不同取向不同类型原子平面产生的全部衍射峰。图 4-38 说明代表原子平面的 d_{hkl} 因各种取向都有而形成以 c 为顶点的矢量锥，这些锥与埃瓦尔德球相截形成衍射锥。因此，粉末衍射图是由一系列的同心环组成，而不是由一个一个的斑点组成。因为三维倒易点阵中的一个点要对应一个环，所以粉末衍射图比单晶衍射图要复杂得多。一般来说，单晶衍射比较简单且更可取，但材料科学中相当多的很有意义的物相很难制备成单晶体，所以结构分析工作者不得不利用粉末衍射法来研究它们。

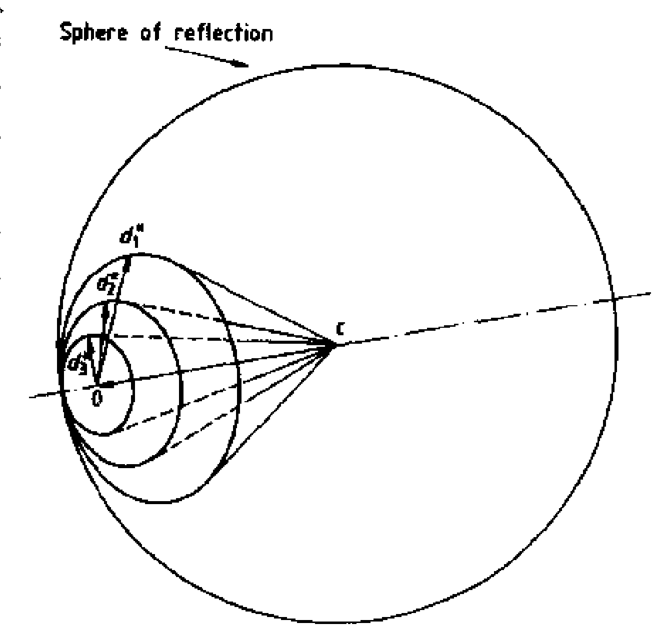


图 4-38 粉末衍射的埃瓦尔德构图

4.9.1 记录粉末衍射图

早期记录粉末衍射图的方法是让 X 射线束射入装在毛细管中或粘在细玻璃棒顶端的粉末样品上，围绕样品并离开一定距离处放置一条感光底片。这种装置意味着柱形感光底片把埃瓦尔德球围了起来，并与衍射锥相交成一对圆弧而被记录下来。这个照相装置叫 Debye-Scherrer 照相机。这是 60 年代以前记录粉末衍射图的标准方法。由于这种方法的分辨率较差，感光底片处理繁琐，它逐渐被淘汰了。不过，有一种称为 Gandolfi 照相机的装置，有时还在使用。Gandolfi 照相机可用来拍摄一个小单晶体的粉末衍射图。小晶体粘在玻璃棒的顶端，并放在测角器顶部。测角器可沿不同方向转动，其结果是与晶体对应的各倒易点阵矢量都能与反射球相交。晶体的这种运动相当于各种取向的晶体都出现了，如同粉末中存在各种取向的小晶体那样，仍用 Debye-Scherrer 方式安置感光片记录衍射图。利用这种方法可从非常小的样品中获得它的完整的衍射图。
· p. 305 ·

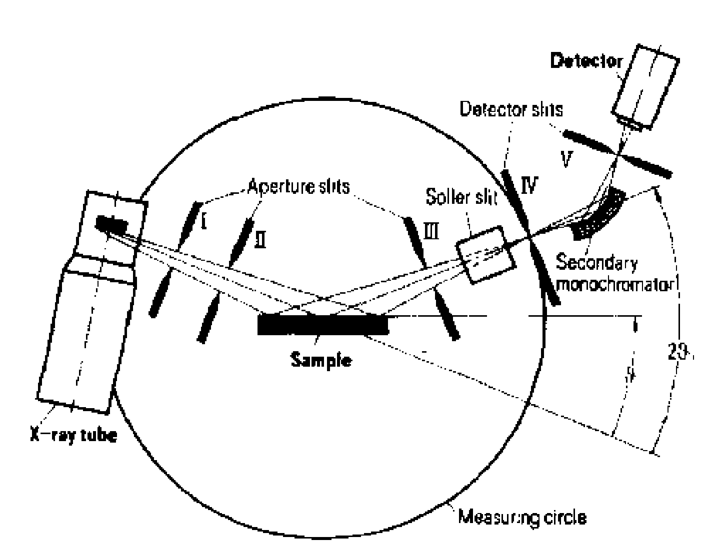


图 4-39 Bragg-Brentano 仲聚焦 X 射线衍射仪示意图

从 1945 年开始，一直延续到 50 年代，William Parrish 和他的同事们(Parrish 和 Gordon，1945)发展了一种用电子装置记录粉末衍射图的方法，这种设备称为粉末衍

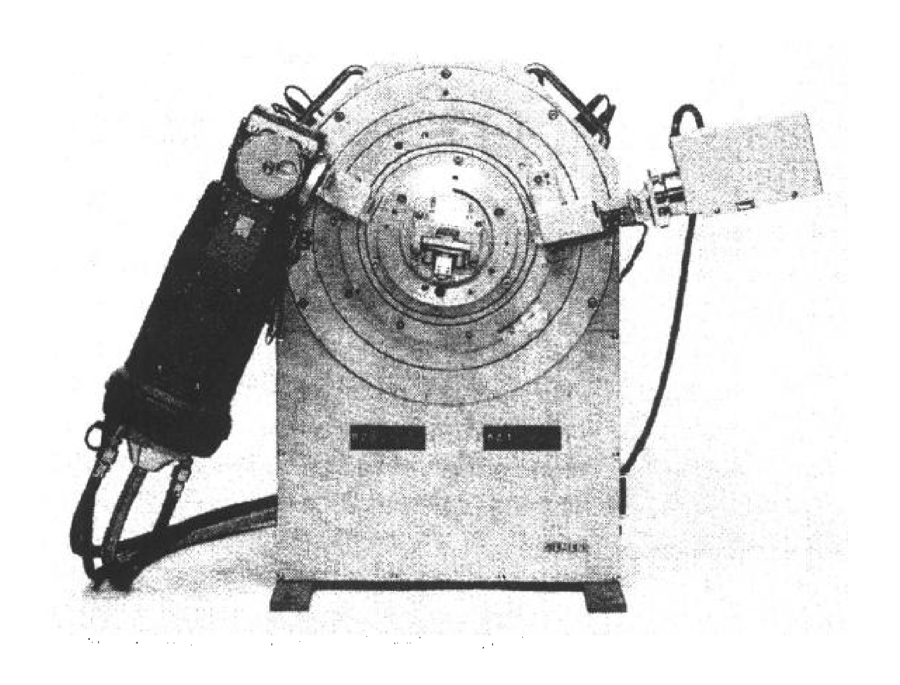


图 4-40 现代自动衍射仪(Siemens AG 许可引用)

射仪。图 4-39 是这种衍射仪的示意图,图4-40是一台现代衍射仪的照片。图 4-39 表示了仲聚焦几何配置,仲聚焦几何称为 Bragg-Brentano 几何,但称为 Parrish 几何更恰当。为了保持仲聚焦几何,在通过衍射角扫描时,探测器的移动速度应是样品的两倍。在原来没有自动衍射仪时,探测器通过同步马达以固定速率移动。样品台与探测器通过一个以 2∶1 的减速齿轮耦合在一起,保持它们以 $\theta:2\theta$ 的方式移动。探测器发出的信号与记录笔耦合,记录纸也以恒定的速度移动,记录下的 X 射线衍射图如图 4-41 所示。

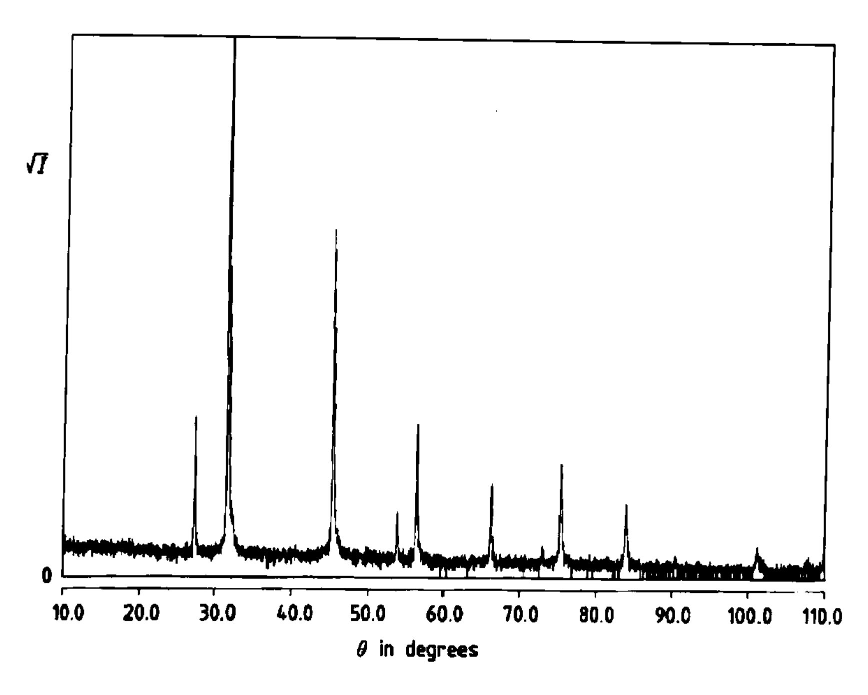


图 4-41 NaCl 的衍射图

• p. 306 •

目前大多数衍射图都是用自动粉末衍射仪记录的，只有少量衍射图使用高分辨聚焦照相机拍摄。衍射仪中的仲聚焦原理要求 X 射线源(X 射线管靶)、样品和接收狭缝保持在同一个称为聚焦圆的圆上。为满足布拉格定律，样品转动到 θ 角时，探测器要移动到 2θ。这种 $\theta-2\theta$ 移动意味着，在扫描衍射图的过程中，聚焦圆的半径连续变化。粉末衍射仪的系统误差分为两类：第一类与仪器本身有关，包括设置角度为零的误差及驱动 θ 和 2θ 的齿轮偏心引起的误差；第二类误差与样品有关。最严重的是样品偏离聚焦圆的位移，它是不能完全避免的。即使让样品表面与聚焦圆理想地相切，也是如此。这是因为 X 射线要进入样品到某个平均深度，这个深度又依赖于样品的吸收系数。因此，总是存在“样品位移”(或样品透光度)误差。为了校正由这些效应引起的误差，请参考 4.9.2.5 节。

在图 4-41 所示的衍射图中，每一个峰都对应着一组特定原子面的衍射，面间距 d_{hkl} 可根据布拉格定律以及所使用的 X 射线波长(Cu 靶 X 射线管 $K_{\alpha 1}$ 辐射的波长为 1.54060 Å)计算出来。该图已标定为 NaCl 衍射图，但是如果使用另外一种不同波长的 X 射线，就会得到看起来与它不同的衍射图。为了避免这种波长的影响，给出衍射图时，只使用与波长无关的 d_{hkl} 值，如图 4-58 所示。同样，所观测到的强度是入射束强度的函数，它将随不同实验室和不同的仪器而变化。给出的衍射峰强度应是归一化的，归一化时取最强峰为 100。

• p. 307 •

4.9.1.1 衍射仪光学与单色器

根据布拉格定律，可对 X 射线束进行单色化。如果在光束中存在不止一种波长，对每一种波长，每组原子面都形成衍射锥，这将会使衍射图复杂化。由封闭的 X 射线管发出的波长谱中包含强的 K_α 和 K_β 线，以及连续的韧致辐射。使用 β 滤波片可把高能连续辐射和 β 峰的强度降低，但是使用晶体单色器效果会更好。晶体单色器是一块单晶体，按一定取向放置在 X 射线中，在该取向下它的一组晶体学平面满足布拉格条件。选择单色器晶体的强反射面，它的面间距为 d_{hkl}，在布拉格定律确定的角度上，只有唯一的一种波长发生衍射。粉末衍射实验中的单色光束就是利用这种衍射得到的。衍射仪中最普遍的配置是利用准单晶石墨单色器，由于它的高嵌镶性，允许间隔很近的 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 波长通过。嵌镶性是对组成单晶的小晶体畴取向错排程度的一种度量。从 X 射线管发出的波长谱中，除 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 以外的所有波都被消除了，这就大大改进了粉末衍射图的质量。这种广泛使用的单色器被放置在探测器前方的衍射束中，如图 4-39 和图 4-40 所示。把单色器放在样品产生的衍射束中，不仅消除来自 X 射线管的杂波，也可消除来自样品的各种荧光 X 射线。

也可把单色器放在入射束中。图 4-42(a)表示常规的 Parrish 几何配置衍射仪，样品放在反射位置，单色器放在入射束位置。第二种衍射仪几何配置是把样品放在透射位置，这种方式称为 Seemann-Bohlin 光路，如图 4-42(b)所示。这是一种完全聚焦的几何方式，由于光束要透过样品，所以样品要薄，一般是把粉末涂敷在带有油脂的薄膜上。入射束单色器通常是沿特殊晶向切割的石英、硅和锗单晶体。这些非常完整的晶体(即具有非常低的嵌镶性)能把入射束中的 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 分量分开，而且能把 $K_{\alpha 2}$ 完全衰减掉。这种类型的单色器提高了波长的可分辨性，但牺牲了强度。为了补偿强度损失，可放置一个位置敏感检测器，它只探测一个角度上的辐射。使用这种单色器的一个常用装置是 Guinier 照相机。样

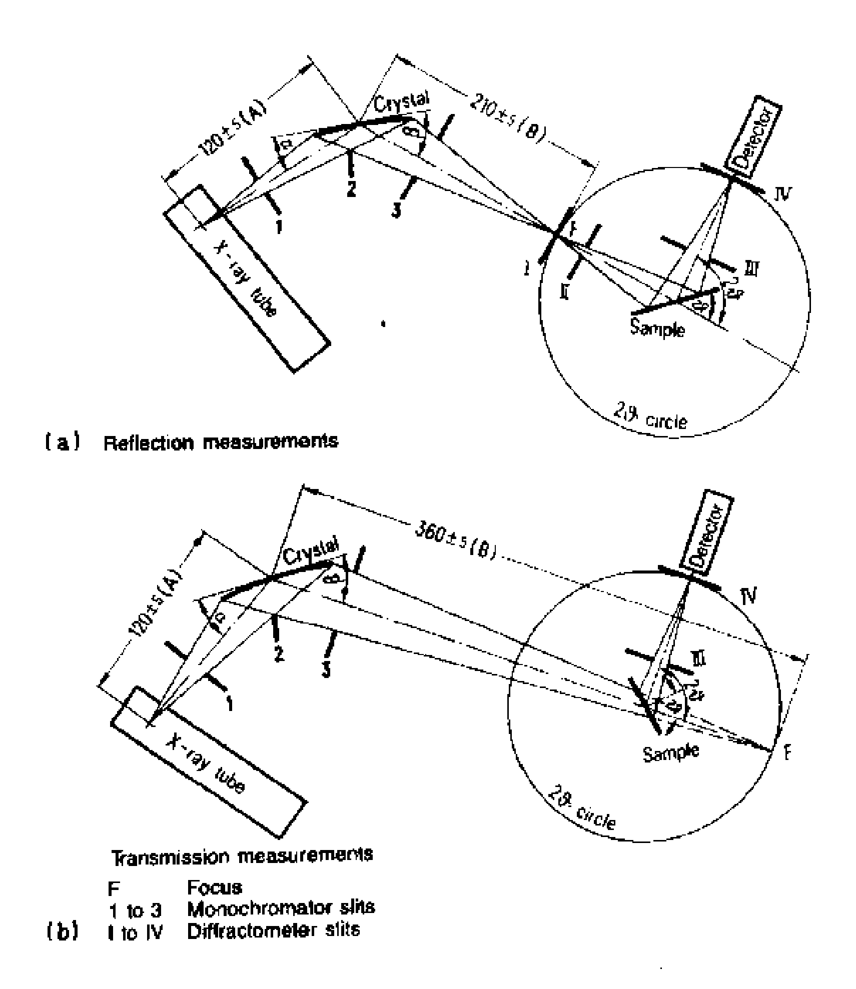


图 4-42 用单色器聚焦入射束：(a) Bragg-Brentano 光路；
(b) Seemann-Bohlin 透射光路

品是以透射方式放置，一条位置分辨能力高的感光底片贴放在聚焦圆上。Seemann-Bohlin 几何构型给出了完全的聚焦条件，其分辨率比仲聚焦的 Parrish 光路还要好。把 $K_{\alpha 2}$衰减掉是提高分辨率的一个重要原因，其它衍射几何方式还不能做到这一点。

• p. 308 •

4.9.1.2 快速位置敏感探测器(PSD)

在扫描模式中，采用电子 PSD 是 Göbel(1982 a)发展起来的。在这种模式中，粉末涂好后放在一个活动窗口上，活动范围约 10°2θ，可以覆盖待测量的全部 2θ 范围，整个衍射图汇总于多通道分析器(MCA)上。这种扫描 PSD 安装到 Seemann-Bohlin 透射式衍射仪上，如图 4-43 所示，能产生一个数值化的粉末衍射图，其分辨率与 Guinier 照相机相同，但记录时间可短到不超过 5min。

快速 PSD 的发展导致了能在数微秒内记录 2θ 区域内的衍射峰，这适合于分析振荡现象。图 4-44 示出了如此快速度的一个代表性的应用，一个压电材料 PZT 的衍射峰动态地被记录到 MCA 的 20 个不同的通道带中，分别与不同的瞬时电场值相对应(Zorn 等，1985)。进行类似的这种测量，可推导出电致伸缩张量的全部分量。

· p. 309 ·

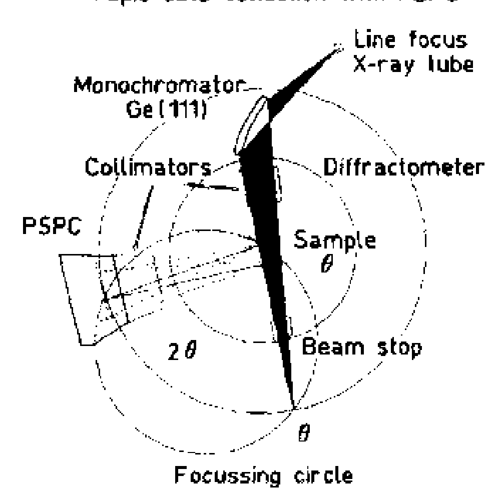


图 4-43　Seemann-Bohlin 透射几何和位置敏感比例计数器(PSPC)结合成的衍射仪(Göbel,1982b)

图 4-44　钛酸锆材料的 400 衍射峰随电场变化的动态 XRD

PSD 的另一个重要应用是在扫描模式中加一高温台装置(Zorn 等,1987)。每隔几分钟收集一次衍射图,可给出结构随温度变化的详图。一夜之间即可对几百个不同温度描绘出其高温反应图。图 4-45 显示一个高温超导体 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$在包晶熔化过程中的系列衍射图。$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$超导相的包晶熔化的动态观察表明,在 950 C 时,开始出现 $BaCuO_2$。一般的淬火研究观察不到这一重要现象(Snyder 等,1992)。

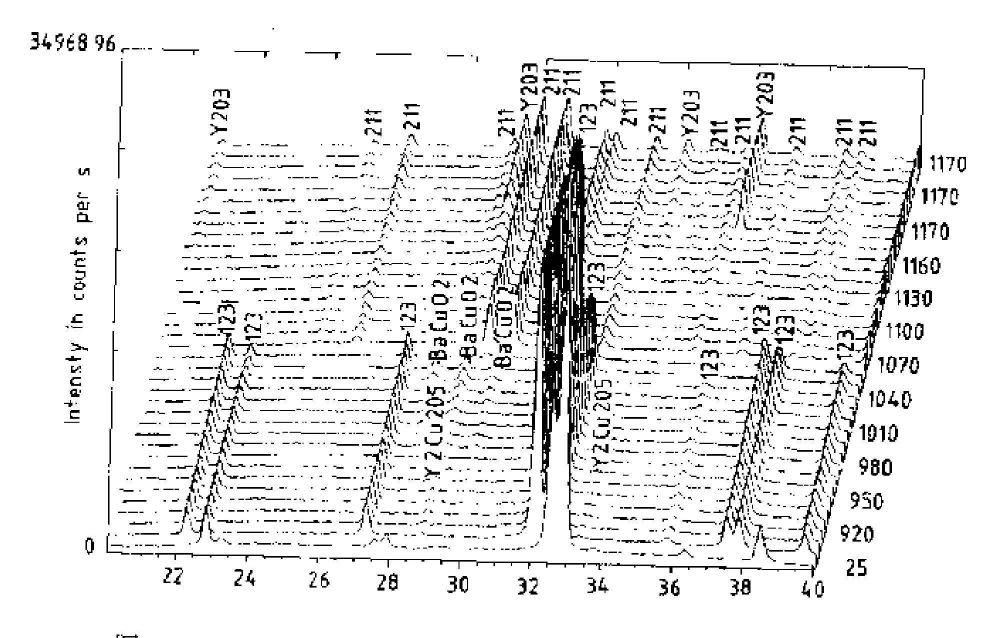


图 4-45　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的高温粉末衍射图,显示了它的分解过程

4.9.1.3　高分辨衍射仪

· p. 310 ·

牺牲强度可提高角分辨,因此,具有最高分辨率的衍射仪是安装在高强度的同步加速

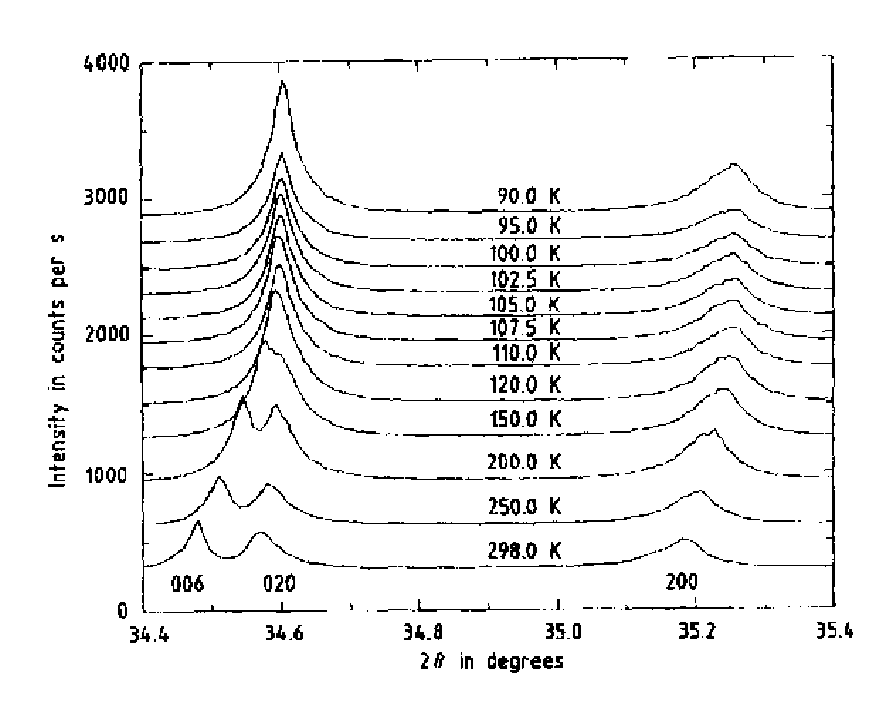


图 4-46　高分辨同步加速器记录的高温超导 123 相的衍射图。显示了由于马氏体应变畸变引起 020 和 200 峰的不对称性

器上。最简单的一个装置是由 D. Cox 及其同事(1986)在 Brookhaven 国家实验室的国家同步加速器光源上安装的。该设备使用两组锗晶体，一组放在样品前面的入射束中，另一组放在样品后边的衍射束中。这"两个单色器"系统利用平行光束几何构型，而不是聚焦几何型，它消除了引起衍射峰展宽的大部分仪器效应，测量的只是由样品产生的衍射线形。图 4-46(Rodriguez 等，1990)表示出在这种极高分辨衍射仪上获得的各种温度下 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的粉末衍射图。衍射图清楚地显示了(020)和(200)衍射峰形沿相反方向发生非对称宽化。这种非对称性是由于四方单胞中位于 0,1/2,0 处的氧原子有序化，使 ***b*** 受到压缩，***a*** 受到拉伸而转变为正交单胞引起的。可用这一结果定量地估算应变能，在此之前，只能从 $YBa_2CuO_{7-\delta}$晶体的马氏体孪晶性质进行定性地推测。高分辨衍射仪的第二种设计是由 Hart 和 Parrish(1989)提出的，如图4-47所示。这个设备与以前使用两个晶体单色器的衍射仪一样，利用平行光束几何，不是用聚焦或仲聚焦的方式。此外，它使用的单色器的两个反射面是在一块单晶硅中刻出来的，二个平行的反射面可精确地处于布拉格角。这种刻槽式单色器可避免仪器色差对衍射实验的影响。

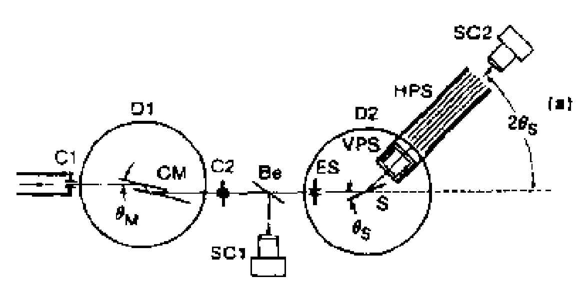


图 4-47　Hart-Parrish(1989)平行光束高分辨衍射仪。CM 是刻槽式单色器，S 是样品，HPS 是长的 Soller 狭缝，SC2 是探测器

· p. 311 ·

图 4-48 是另一种使用平行光束的衍射仪，入射束与样品形成非常浅的掠射角，以满足全反射条件。这种几何光路可提高衍射强度，对一个只有 20ng 的样品，也能获得它的全衍射图(Göbel,1990)。对入射束进行单色化使用的是手工制造的多层单色器(关于多

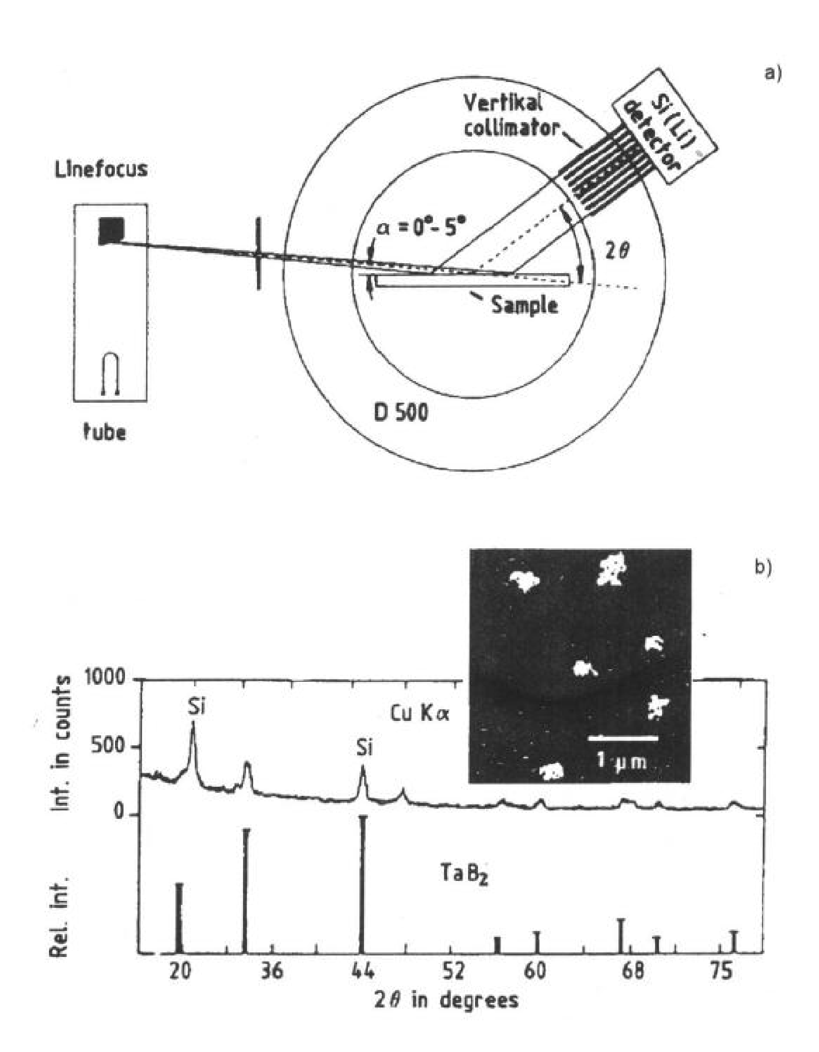


图 4-48 掠射角平行光束实验的衍射几何及 20ng TaB_2 的衍射图。TaB_2 是在 $TaSi_2$ 衬底上注入 B 刻蚀后形成的，取自 Göbel (1990)的工作

层问题的更多资料，可参看本丛书 15 卷第 8 章)。这些方法特别适合于薄膜分析。也用掠射角实验来检查薄膜不同深度处的结构，这可通过衍射图随深度的变化而得知，探测深度可小至 50 Å (Lim，1987)。

高分辨中子衍射仪的发展对材料的表征起着越来越大的作用，对高温超导陶瓷系统的研究尤其重要。关于 Cooper 对凝聚温度 T_c的起因及性质的第一次透彻的了解是来自在 Grenobl (法国)的 ILL 实验(Cava 等，1990)，这个实验使用了高分辨中子衍射仪。通过高精度的键距测量，可计算离子上的电子数，T_c与 $YBa_3Cu_2O_{7-\delta}$超导体中的电荷从 Cu 原子链上转移到 Cu 原子面上有直接关系。

4.9.2 自动化的衍射仪

• p. 312 •

70 年代以来，X 射线衍射仪的自动化促进了自动化方法的大力发展，已经描述过的许多设备的更新，都与这种自动化的要求密切相关。另外两个发展较快的领域是相应的计算机程序与新的测试方法。本文将对这些问题分别予以简要介绍。

微电子学在 70 年代的大力发展，使计算机及其接口不再是昂贵的设备，它们很快地

进入了X射线实验室。首先要发展的是硬件接口，使之使用计算机控制衍射仪，这就需要设计能控制设备的算法及处理数值化数据的算法，这是非常麻烦、耗时的工作，占去了随后十年的时间，至今仍是一个活跃的研究领域。

衍射仪的自动化涉及如图4-49所示的四个方面：

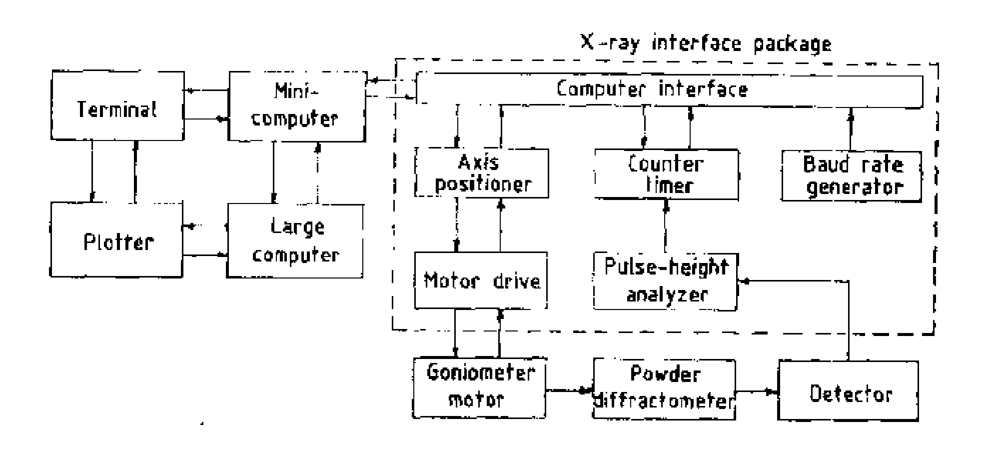


图4-49 自动化衍射仪系统示意图

(1) 用步进马达及相关的电子设备置换$\theta-2\theta$同步马达。

(2) 用一个可远距离调整、读取的定标器/定时器替换常用的模拟定标器/定时器。

(3) 把各种警报器、限位开关及断续器控制转换为计算机的可读信号。

(4) 产生一个计算机接口，使计算机能控制上述1至3项。

目前只需把一个组合件直接接入新型计算机总线，就可实现上述四项，如图4-50所示。

计算机自动化提高了测量衍射角的精度，主要是它的算法有很高的"智能"处理数据，人工测量做不到的它可以完成。算法涉及两个方面需要考虑：第一个是控制采集数据的算法；第二个是把数据还原成d值和强度的算法。第一代控制算法基本上是非优化的、外提计数方法。发展全优化的各种数据收集算法取得的进展并不显著，对材料表征而言，用于

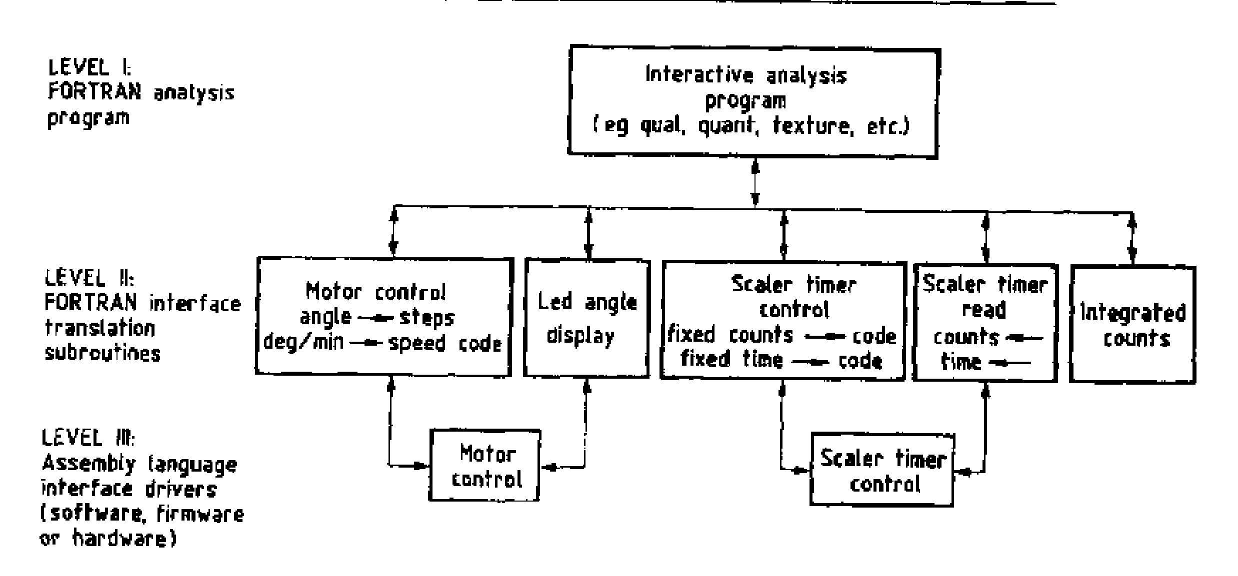


图4-50 自动衍射仪中软件控制示意图

处理数值化的阶梯扫描数据的技术基本上是全新的，这些数据来自自动衍射仪或者自动底片黑度计。对大部分材料表征技术，由于数值分析程序的高效率，使人工方法逐渐被淘汰。为使读者了解近 20 年来这方面的主要发展，本节将介绍如何处理自动衍射仪扫描程序。不同研究者，不同厂家解决此类问题的途径略有差异，本文将以最早出版的算法(Mallory 和 Snyder，1979)为例予以介绍。

4.9.2.1 背底测定

• p. 313 •

把需要的衍射峰从背底噪声中提取出来，可分两步进行(Snyder，1983a)。第一步是使衍射图直线化，以便消除由于 X 射线束发散引起的低角区谱线的弯曲和来自非散射的漫散峰。这一步骤是通过把最低强度点相连然后平滑来完成的。最低强度点是在衍射图中每隔 0.25°2θ 小区段中选出来的。从测量图中减去通过这些极小值的一个多项式，就可得到直线化的衍射图，如图 4-51 所示。第二步是测定统计意义上有价值的数据的阈值(Mallory 和 Snyder，1980)。其步骤与直线化步骤相同，但是此处收集的是最大强度点，也是在每隔 0.25°2θ 区段中选取的，选取时要去掉明显是衍射峰位置处的数据。拟合成一个代表阈值的多项式，超过它的那些位置处与背底明显不同，图 4-51 说明了这两个步骤。这个图是从放在玻璃上的 5mg 样品中得到的，玻璃上腐蚀了一个小坑，以便尽量减小样品的位

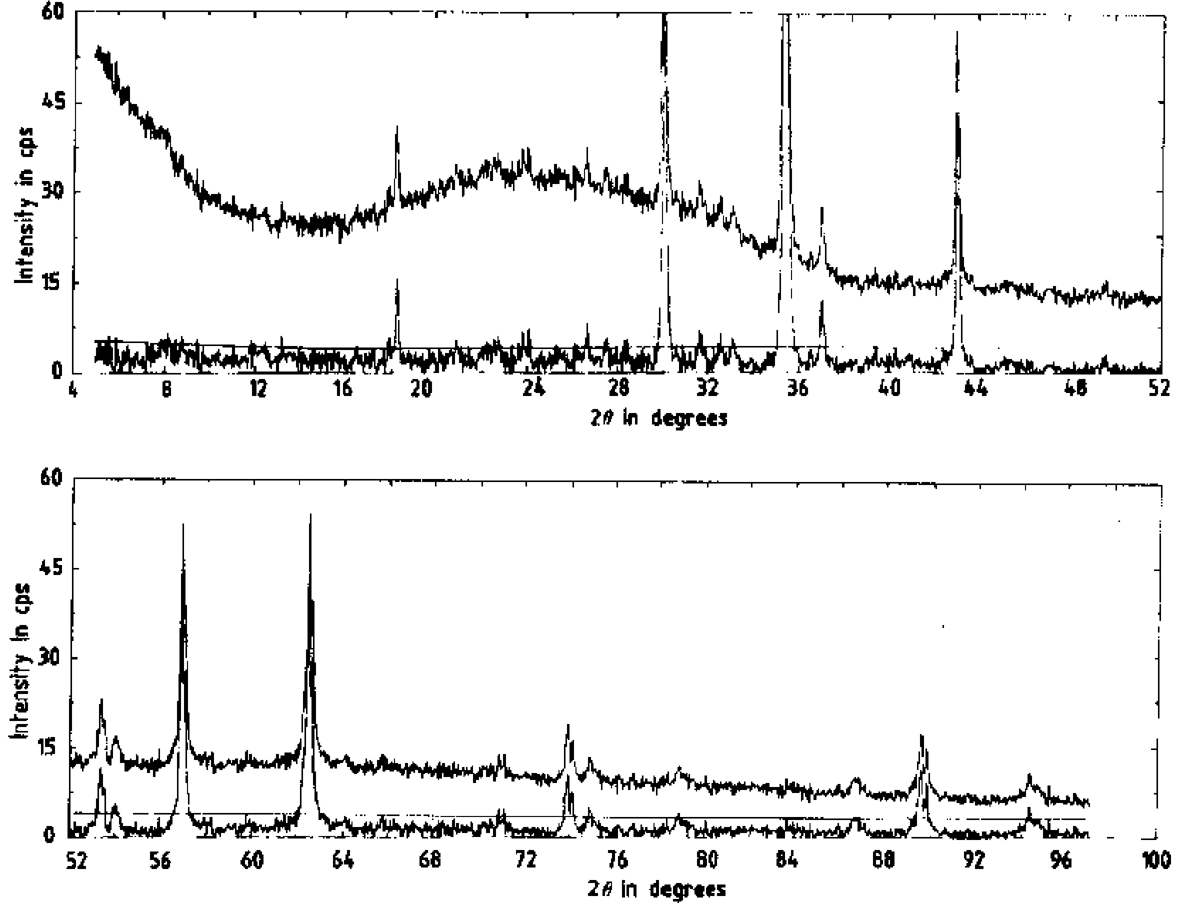


图 4-51 上下两图是相连的，图中靠上边的谱是观测的衍射图，靠下边的谱是直线化处理后的图形，图中实线是阈值界限

移误差。由于样品尺寸非常小，衍射图是在每0.04°步长计数20s得到的。图中靠上的原始衍射图显示了非晶样品托的衍射效应及1°发散狭缝引起的低角强度增加。靠下面的图形是直线化以后的衍射图。可以看出，所有不正常的部分都被去掉了。在直线化衍射图中，背底噪声上边的平滑实线是计算机给出的阈值界限。高于此界线的峰在统计意义上是有意义的。

• p. 314 •

4.9.2.2 数据平滑

在强度测量中，统计的起伏和可能存在的噪声小尖峰都会导致在阈值界限以上区域出现伪峰。为了避免这种情况，利用最小二乘方回归法，用二次或三次多项式拟合奇数个相邻原始数据点。这个区间的中点数据用内插多项式计算。依次从原始数据下一个点开始，按同样方法进行平滑处理，开始点可能处在峰位置，也照常处理。图4-52给出了这种线性处理的步骤，这里每次选择5个原始数据点进行平滑处理。这种"数值滤波器"走过全部数据后可大大减少统计起伏，不过，峰的分辨率会有相应的损失。这种损失会随 2θ 步长及滤波器中使用的点子数目增多而增加。Savitzky 和 Golay(1964)提出了一个非常有效的应用这种滤波器使数据数值化的计算方法。

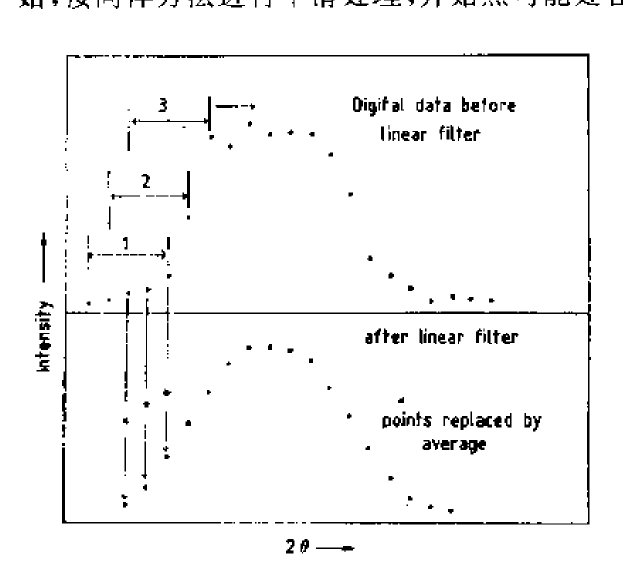


图 4-52 减少噪声的5点线性数值滤波器。上面的图形表示观测的数据，下面的表示平均后的数据点

• p. 315 •

4.9.2.3 谱分离

在大多数工作中，$K_{\alpha1}$ 衍射峰可根据它们的位置和高度，由计算机容易地识别出来。如果需要从原始数据中完全扣除 $K_{\alpha2}$ 峰，可使用修正后的 Rachinger 程序(Ladel 等，1970)。Rachinger 方法利用精确的 $K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$ 线的波长及它们的强度比2∶1。计算机从低角到高角对原始数据扫描时，在计算的 $K_{\alpha2}$ 峰位置前方的每个 2θ 处的强度要扣掉一半。图4-53表示了用这种方法得到的部分石英衍射图的结果。

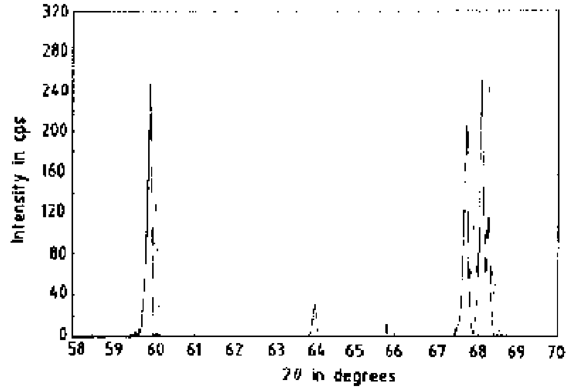


图 4-53 Rachinger 的修正方法，可消除 $K_{\alpha2}$ 峰，外围的包络是原始数据，里面的是去掉 $K_{\alpha2}$ 峰的结果

4.9.2.4 峰定位

因为一次微商方法对重叠峰引起的肩峰不敏感，所以用二次微商方法确定峰位。Savitzky 和 Golay(1964)多项式平滑程序自动地产生一条二次微商可计算出来的曲线。二次微商的极小值指明原始数据中的

衍射峰位置。一个程序中所能找到的峰的数目依赖于数据平滑程度和信噪比，后者是计数时间的简单函数。通过计数时间修正平滑参量，可使伪峰数目减到极小。

4.9.2.5　提高准确度的外标法与内标法

· p. 316 ·

峰位置的准确度在某种程度上依赖于上述诸多因素(Snyder，1984b)。不过，要取得绝对准确的数据，重要的是精确知道X射线波长和由仪器测量技术引入的误差的修正。前面描述的样品位移误差的消除是非常麻烦的，微米范围的位移会引起百分之几的峰位移动。

波长准确度

在X射线分析的早期阶段，辐射波长是通过已知的NaCl点阵参数计算出面间距d_{hkl}，结合其粉末衍射图测出的衍射角，用布拉格定律测定的。点阵参数是通过下式得到的：

$$a = V^{1/3} = \left(\frac{\frac{\Sigma W}{L}}{\rho}\right)^{1/3} \tag{4-42}$$

式中ρ为NaCl的密度；ΣW为单胞中Na，Cl原子重量之和；L为阿伏伽德罗常量。把计算出的d_{200}值和观测的该峰的θ角度代入布拉格方程，计算出波长。通过刻划光栅(Bearden，1967)及利用$^{3}He-^{20}Ne$激光器波长进行校准(Deslattes和Henins，1973)，这个方法几年来得到了不断的发展。目前，公认的Cu $K_{\alpha1}$线波长值是1.54060Å。

内标法

内标法要使用一个已知其精确点阵参数的物质，例如美国国家标准局规定的标准参考物质Si640(Hubbard等，1987；Dragoo，1986)。标准物质立方Si的点阵参数已经非常精确地测定出来了(5.4060Å)，它的各个d_{hkl}值以及相应的各衍射峰的2θ值，均可精确地计算出来。为了准确地测量一个物质的衍射图，可把适量的这种Si与待测样品混合，并测量其复合衍射图。混合物的平均μ/ρ将决定产生衍射的平均深度，所以样品位移误差对所有的衍射线都是相同的。列出各个Si衍射线位置的观测值与计算值之差$\Delta 2\theta$，就可绘制一个$\Delta 2\theta$对2θ的校正曲线，利用这条曲线可修正混合物中待测物质的2θ观测值。

外标法

利用计算机自动化程序可以免去使用内标法进行修正时的烦琐计算，同时还能常规地应用外标校准曲线(Mallory和Snyder，1979)。确定峰位时，约有一半误差是来自于仪器的误差(Snyder等，1982)。仪器带来的误差可通过如图4-54所示的$\Delta 2\theta$(即$2\theta_{obs}-2\theta_{calc}$)对$2\theta$的校正曲线予以消除。用多项式对这条曲线进行最小二乘方拟合，并把多项式的系数储存在文件盘中，可利用它们修正含有仪器误差的衍射图形。应该强调的是，

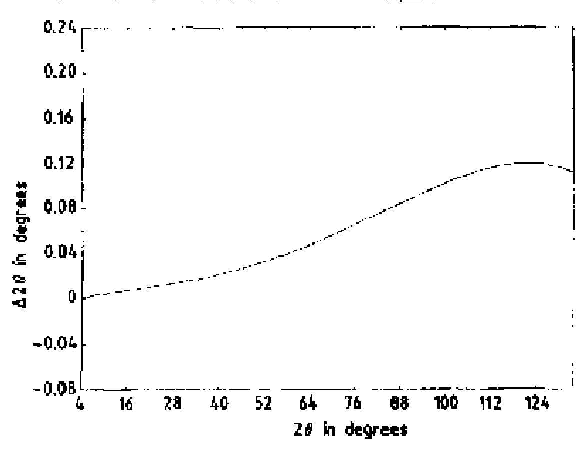


图4-54　仪器校准曲线

使用内标法可降低大约一半峰位误差，如表 4-7 中数字所示，该表是用 4.12.2 节中描述的 F_N 数进行对比的，F_N 是粉末衍射图的拟合优值。

• p. 317 •

表 4-7　校准对拟合优值 F_N 的影响。注：$F_N(\overline{|\Delta 2\theta|}, N_{poss})$

方法	三氧化砷 F_{29}	石英 F_{30}
未修正	9.9(0.049,59)	16.4(0.052,35)
外标	15.4(0.026,59)	30.0(0.028,35)
内标	42.0(0.012,59)	66.1(0.013,35)

零背底样品托方法

近几年来，"零背底样品托(ZBH)"得到了广泛的应用。这些样品托是由石英或硅的单晶体做成的，在切割单晶体时，要沿不出现衍射的倒易点阵方向进行。该方法利用了布拉格消光，除掉来自样品之外的全部 X 射线散射。研磨样品，使其晶粒尺寸小于 10μm，把它撒在涂有一薄层(1μm)油膏的 ZBH 上，样品的总位移将不超过 10μm。即使如此，这种位移也会导致小的 2θ 误差，这只能通过加入内标物质测出校正曲线予以消除。在只有一薄层粉末时，不再出现基体的吸收效应。

4.9.3　软件的发展

60 年代，晶体学的计算是在电脑主机(即 IBM7094，CDC6600)上完成的，此时不能进行人机对话。把包含数据代码的卡片输入一个程序中，进行批量作业式的运算。由于计算机的费用非常高，几乎不能实现实验室自动化，因此把这些早期的发展称为第零代实验室计算机软件。70 年代，发展了实验室用计算机(即 PDP8 和 PDP11/10)，产生了第一代程序控制软件。向控制程序输入卡片和纸带，仍然是在无人机对话条件下进行。在随后一代实验室用计算机(例如 PDP11/34)出现后，发展了第二代计算机软件，此时实现了使用者与设备之间的人机对话，并能进行自动化实验和分析数据(Mallory 和 Snyder，1979)。很快就发展到第三代软件(大约 1985 年)，代替人机对话形式(Snyder 等，1981b)，它采取了视频终端形式，并能显示在荧光屏上。这一代软件是对复杂文件结构的一个革命，这些文件包含了处理自动化实验数据所需要的全部资料。

目前，第四代软件正向着使用鼠标在视频界面上"点击"来完成所有的人机对话方向发展，其趋势是取消全部键盘操作，并把使用者进行计算时所需要的各种晶体学方法变换成对图形数据进行直观的演化。图 4-62 是这类早期一个程序的屏显示(Zorn，1991)，大部分人机对话是通过鼠标完成的，全部演化是在可见的显示窗口进行的。图形说明 PDF(粉末衍射卡片)参考图与实验图形的重叠，这种程序显示是彩色的。物相分析中，不采用数字的 ***d-I***(面间距-强度)方法，可使每个实验中需要处理的数据容量大大增加。目前存在的问题是软件的发展一直是科学工作者的个体行为，而且大多是利用业余时间完成的。用鼠标驱动界面，试图进行可见分析，需要进行艰苦的努力，但是，从历史上看，无论是公司，还是大学，都难以组织力量开展这一工作。

• p. 318 •

4.9.3.1　*衍射强度的精确度*

X 射线粉末衍射的一个常见的限制是观测到的衍射强度有很大的不确定性(Snyder，

1983b)，这主要是由于粉末中小晶体的择优取向引起的。这种影响起源于晶体倾向于位于它们生长时形成的惯习面上，粉末中的各个晶体相对X射线束显示的不是一组随机取向的晶体，从而使衍射线的相对强度发生畸变。这一现象严重地限制了用粉末衍射技术进行定性、定量的结构分析，早期发表的粉末衍射图中都存在这个问题。把粉末进行喷雾干燥可消除择优取向，衍射强度的准确度可达到百分之几(S. T. Smith 等，1979；Cline 和 Snyder，1985，1987)。

喷雾干燥是把粉末悬浮在不溶解该粉末的溶液中的一种技术。把少量的非晶粘合剂(如聚乙烯醇)与反团聚剂一起加到悬浮液中，可保持粒子有百分之五十处于悬浮状态。浆状液体经过喷嘴被雾化，并进入加热室，液体被烘干，并降落在收集盘上。干燥的小滴是一些小球状团聚体，典型的平均尺寸是 50μm，如图 4-55 所示。因为小球是各向同性的，组成它的小晶粒在X射线束中的取向呈随机分布。喷雾干燥粉末的衍射图表明，不再存在择优取向对衍射强度的畸变。

4.9.3.2 物相检测灵敏度的极限

用人工进行X射线粉末衍射物相检测的极限，通常认为是百分之一或百分之二的浓度范围。用自动化系统能够进行长时间的强度计数，这个极限就只依赖于收集到的计数数量及信噪比。为了提高方法的灵敏度，可简单地增加收集到的计数数量。用自动化仪器测量时，增加在每个角度位置上停留的计数时间就能做到这一点。图 4-56 表示一个热压硅样品在每个相应角度位置停留 0.1、1.0 和 10.0s 计数时的粉末图。这些图形已经过前面描述过的直线化处理和求阈值后的处理。随着计数时间的增加，超过阈值线的峰的数目也增加，这是由于相对误差减少的缘故。除了来自硅的三条衍射之外，所有峰的相对误差都低于 1%。这些峰是由少量的 SiC，Si_3N_4 和 SiO_2 引起的。图 4-57 表示的是三个不同混合物的理论检测极限随计数时间的变化。如果用一个晚上的时间测试一个样品，许多材料的检测灵敏度可达 10ppm[1)]。

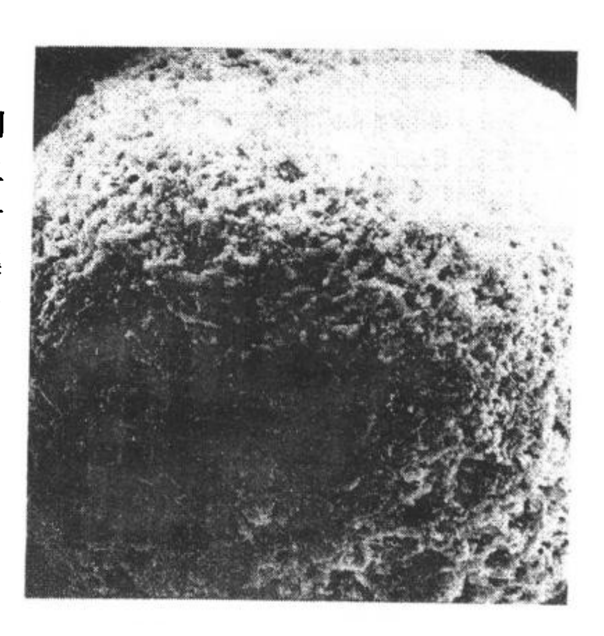


图 4-55 无环硅灰石喷雾干燥凝聚块(200×)

• p. 319 •

4.10 X射线衍射物相分析

就像人类的指纹那样，衍射方法给出的任一材料的一组 ***d*** 和 *I* 是该材料特有的表征。进行物相分析时，要收集大量的参考衍射图，以便进行比较。由于未知材料通常含有不只

1) 1ppm=1×10^{-6}，下同。——译者注

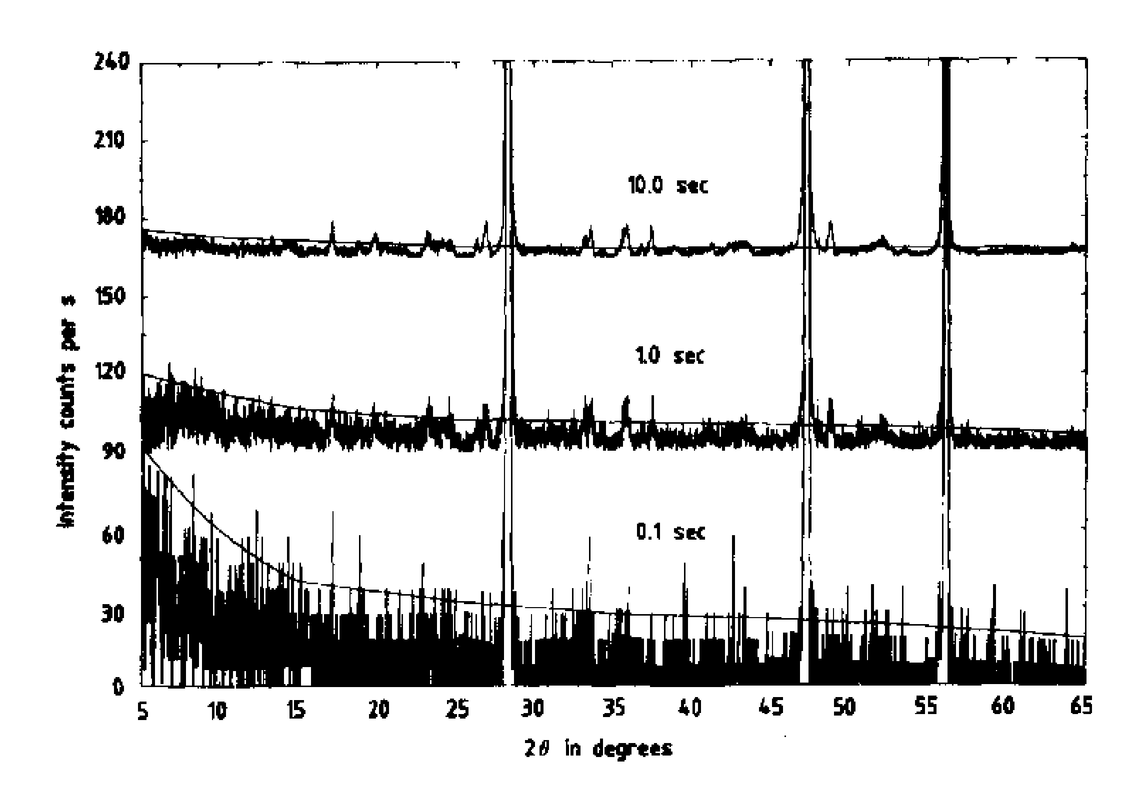


图 4-56 一个掺杂的硅样品在每个步长停留 0.1、1.0 和 10.0s 时的扫描图

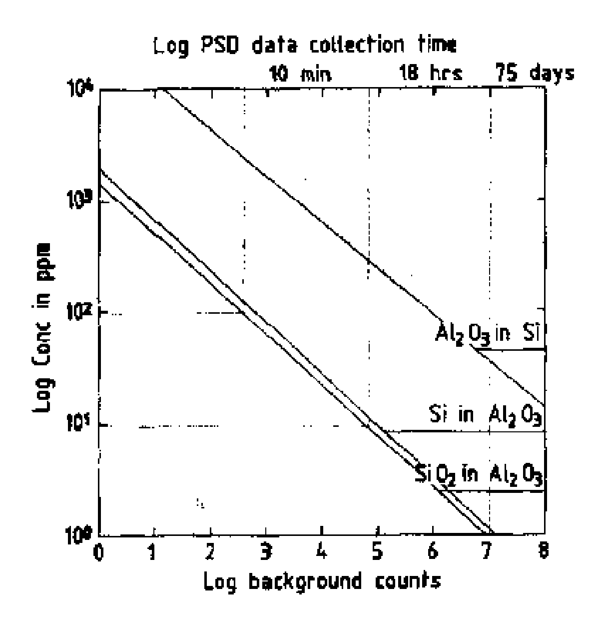


图 4-57 三种混合物中物相检测灵敏度的理论极限

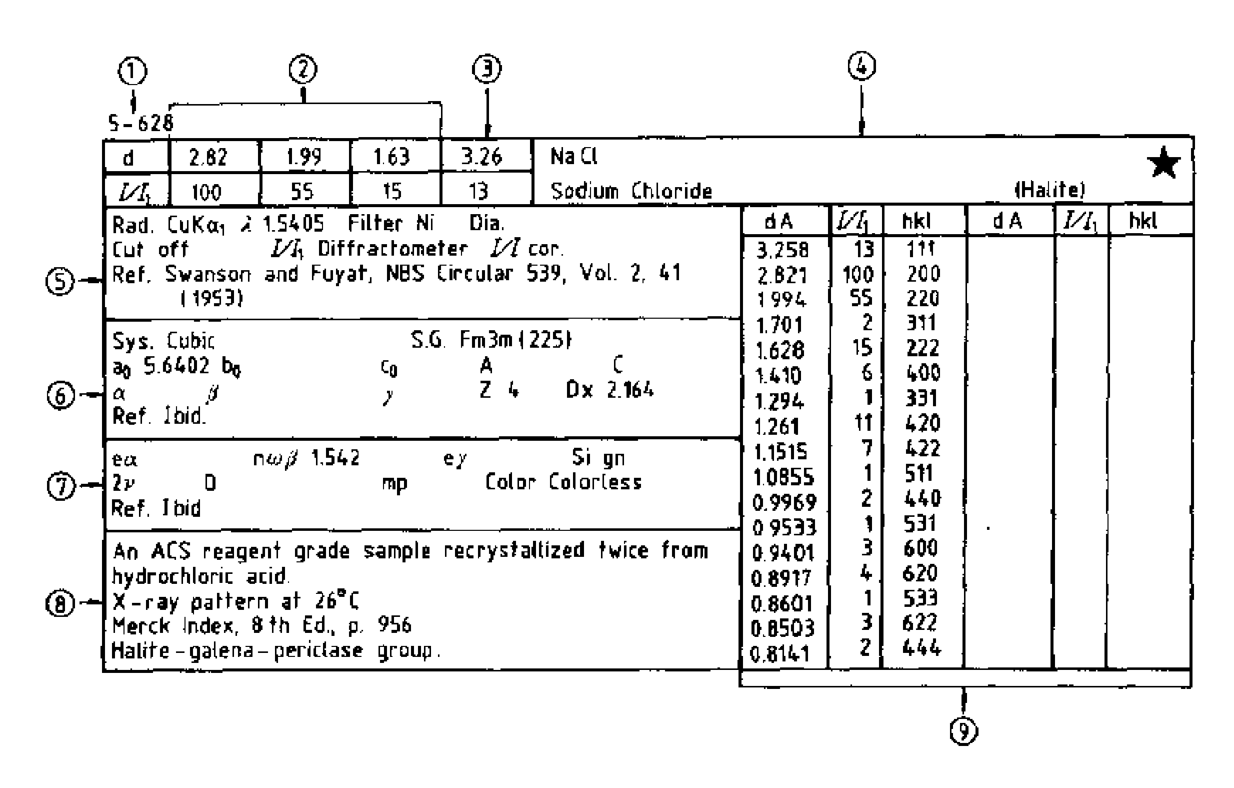
一种物相，观察到的衍射图会包含每一物相的全部衍射峰，这会使物相分析变得相当困难。如果混合物中含有高对称性的物相，分析的困难程度才会有所降低。

· p. 320 ·

4.10.1 粉末衍射数据库

结构分析工作者需要一个粉末衍射图数据库，并已建立了衍射数据国际中心（ICDD）*，每年出版一期粉末衍射卡片集（PDF）。ICDD 是由一些国际科学组织资助的非盈利性组织，在历史上，这个组织是通过与美国国家标准局（现在叫 N.I.S.T.）和一些其它实验室联合主办测定粉末衍射图的。不过，在粉末衍射卡片集上发表的大多数衍射图是从文献论文中得到的。论文中的衍射图由编辑人员评估，挑选后以书的形式出版，或编成计算机格式（例如，CD-ROM）出版。图 4-58 就是这样一个衍射图的例子。每年大约有 2000 个新的衍射图分组发表在数据库中，现在在卡片集中约有 60 000 个衍射图。

* 1601 Park Lane, Swarthmore, PA 19081, U.S.A.



① 5-628 ② ③ ④

d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl	★
I/I_1	100	55	15	13	Sodium Chloride	(Halite)

⑤ Rad. CuKα_1 λ 1.5405 Filter Ni Dia.
Cut off I/I_1 Diffractometer I/I cor.
Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)

⑥ Sys. Cubic S.G. Fm3m (225)
a_0 5.6402 b_0 c_0 A C
α β γ Z 4 Dx 2.164
Ref. Ibid.

⑦ $\varepsilon\alpha$ $n\omega\beta$ 1.542 $\varepsilon\gamma$ Sign
2V D mp Color Colorless
Ref. Ibid

⑧ An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid.
X-ray pattern at 26°C
Merck Index, 8th Ed., p. 956
Halite-galena-periclase group.

dA	I/I_1	hkl	dA	I/I_1	hkl
3.258	13	111			
2.821	100	200			
1.994	55	220			
1.701	2	311			
1.628	15	222			
1.410	6	400			
1.294	1	331			
1.261	11	420			
1.1515	7	422			
1.0855	1	511			
0.9969	2	440			
0.9533	1	531			
0.9401	3	600			
0.8917	4	620			
0.8601	1	533			
0.8503	3	622			
0.8141	2	444			

⑨

图4-58 卡片形式的PDF：标准尺寸3×5英寸(1英寸=0.0254m)，氯化钠ICDD衍射数据卡(5组第628号卡片)。在卡片上出现的是：(1)组号和卡片号；(2)三个最强的衍射线；(3)具有最低衍射角的线；(4)化学式和物质名称；(5)所用衍射方法及相关资料；(6)晶体学数据；(7)光学及其它的数据；(8)与样品有关的资料；(9)衍射图。衍射强度表示为I_1的百分数，I_1是衍射图上最强衍射线的强度。大多数卡片右上角有一个表示数据品质的符号：★(高质量)；i(谱线的指标化，强度相当可靠)；C(计算的衍射图)；O(可靠性不高)。空白表示品位未确定

• p. 321 •

几年来，发展了一些人工检索和计算机检索方法，用来完成物相识别工作。这些检索方法有从衍射强度入手(Hanawalt方法)，有从d_{hkl}值入手(Fink方法)，还有从存在的元素入手(字母顺序法)。为了更新PDF，ICDD每年都出版一本字母顺序法与Hanawalt法的检索手册，而Fink检索法和常见物相手册则不定期出版。常见物相手册列出了大约2500个常见的材料，利用它可以较快地确认待测物相。不管用哪种检索方法，对一个物相衍射图进行分析时，能否挑选出恰当的标准参考图依赖于两者提供的d和I的质量。图4-59以图形方式表示出了物相识别的难易情况。d和I的误差与许多因素有关，对使用数据库的人来说，测量衍射图的实验方法是保证数据可靠性的首要因素。

4.10.2 物相识别步骤

对粉末衍射卡中的衍射图进行分类时，Hanawalt方法依据的是100%强度线的d值。这个分类法列出的表是按这个最强线的值大小分行排序(行与行之间允许d值重叠±0.01)。同一行d值的顺序按其强度大小排列，最强线具有相同的d值时，按次强线d值大小分行排序，它再相同时，则按第三强线d值大小排序，以此类推。

• p. 322 •

最强线中每一条线都进入相应的条目中，因此一个物相可多次出现，这种多次出现的

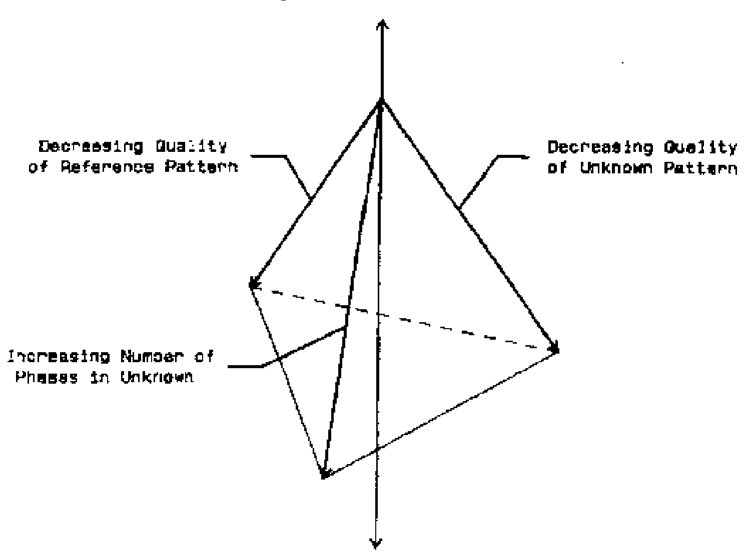


图 4-59　影响物相识别的因素

方式可避免这种寻找方法的最大弱点，即由于择优取向引起的强度畸变。图 4-60 是 Hanawalt 列表法的一个实例，图 4-61 是用该方法选定物相的步骤图。

	2.84−2.80(±0.01)									File No.	I/Ic
i	2.83_x	2.00_3	1.64_3	1.42_1	1.27_1	1.07_1	2.32_1	1.16_1	$EuNbO_3$	26−1417	4.10
c	2.83_x	2.00_6	1.64_2	1.27_1	1.16_1	1.42_1	0.94_1	0.90_1	$Li_{0.4}Ag_{0.6}Br$	26− 858	
	2.83_x	2.00_6	1.64_6	1.07_6	4.62_4	2.42_4	1.42_4	1.27_4	K_2CaSiO_4	19− 943	
	2.83_x	2.00_9	2.63_9	1.42_7	1.27_7	2.31_6	4.90_5	4.01_5	$Sr(Mg_{0.33}Nb_{0.67}O_3)$	17− 181	
i	2.83_x	2.00_4	1.62_4	2.79_3	1.63_3	1.77_3	1.27_3	4.00_2	$NdScO_3$	26−1275	2.90
	2.83_x	2.00_8	1.62_8	1.77_7	1.95_6	1.65_6	3.99_5	1.50_4	$PmScO_3$	33−1091	
	2.83_x	2.00_7	1.27_3	1.64_2	1.16_2	0.95_1	0.90_1	1.42_1	$AgSnSe_2$	33−1194	
	2.83_x	2.00_7	1.26_3	1.63_3	1.15_3	1.41_2	3.27_2	1.70_1	ErSe	18− 490	
	2.82_x	2.00_x	6.24_5	1.63_5	3.85_3	3.35_3	5.93_2	5.07_2	Yb_2Se_3	19−1434	
	2.82_x	2.00_6	4.67_6	4.52_6	3.98_6	2.38_4	1.82_4	3.78_2	Ca_3ReO_6	34−1328	
	2.82_x	2.00_5	2.23_3	1.82_2	1.41_1	1.26_1	1.15_1	1.28_1	$SiCl_4$	10− 220	
	2.82_x	2.00_9	1.74_9	7.12_8	3.31_8	2.13_8	3.51_7	3.10_7	NbS_2I_2	20− 811	
i	2.82_x	2.00_4	1.63_4	1.41_8	1.07_1	1.26_1	2.30_1	0.82_1	$Li_{0.25}SrNb_{0.75}O_3$	25−1383	
	2.82_x	2.00_8	1.63_8	1.41_8	1.27_8	1.07_8	2.30_5	1.98_5	Pb_2CoWO_6	17− 491	
	2.82_x	2.00_8	1.63_8	1.41_8	1.07_8	2.30_5	1.16_5	4.62_3	Pb_2CoWO_6	17− 494	
o	2.81_x	2.00_x	1.62_x	1.27_x	1.65_7	1.64_7	1.78_6	3.95_5	Ca_3TeO_6	22− 156	
o	2.81_x	2.00_x	1.54_x	6.32_8	4.48_8	2.24_8	2.11_8	1.88_8	$Pt(NH_3)_4PtCl_4$	2− 817	
	2.79_x	2.00_x	1.91_x	1.23_x	1.19_x	2.47_8	1.96_8	1.85_8	MnP	7− 384	
	2.84_x	1.99_6	3.39_5	3.45_5	2.25_4	3.61_3	3.27_3	2.93_3	$LiBi_3S_5$	33− 791	
	2.84_x	1.99_x	1.68_8	3.24_6	1.13_6	1.07_6	0.94_6	3.04_4	$CuS_{0.5}CH$	28− 402	
i	2.83_x	1.99_x	2.89_x	2.75_x	1.60_8	2.01_6	1.62_5	1.66_4	$YInO_3$	21−1449	
*	2.82_9	1.99_x	2.30_8	1.41_4	1.63_2	0.89_1	1.20_1	1.15_1	$KMgF_3$	18−1033	0.90
*	2.82_x	1.99_6	1.63_2	3.26_1	1.26_1	1.15_1	1.41_1	0.89_1	NaCl/Halite,syn	5− 628	4.40
c	2.82_x	1.99_8	1.26_3	1.63_2	1.15_2	0.94_1	0.89_1	1.41_1	BePd	18− 225	
i	2.81_x	1.99_4	3.98_3	2.79_3	1.62_3	2.30_3	1.63_2	4.02_2	$La_4Mn_4O_{11}$	35−1354	

图 4-60　Hanawalt 检索手册实例

如果怀疑择优取向改变相对强度时，可用 Fink 方法代替 Hanawalt 方法确认物相。Fink 方法是在每一个粉末衍射图中选择 8 条最强的衍射线，并改变其顺序全部进入检索手册中。它用四条最强线中每条线的 d 值轮流作为排列的首选，八条线中余下的七条线随其 d 值的减少排序。不强调衍射强度的检索方法有利于确认那些具有较强择优取向的物相，或者测试时使用了 X 射线以外的辐射而使相对衍射强度发生了变化，如电子衍射图或由能量色散技术得到的衍射图，这些图上的相对衍射强度往往高于发表的 X 射线衍射强度值。

• p. 323 •

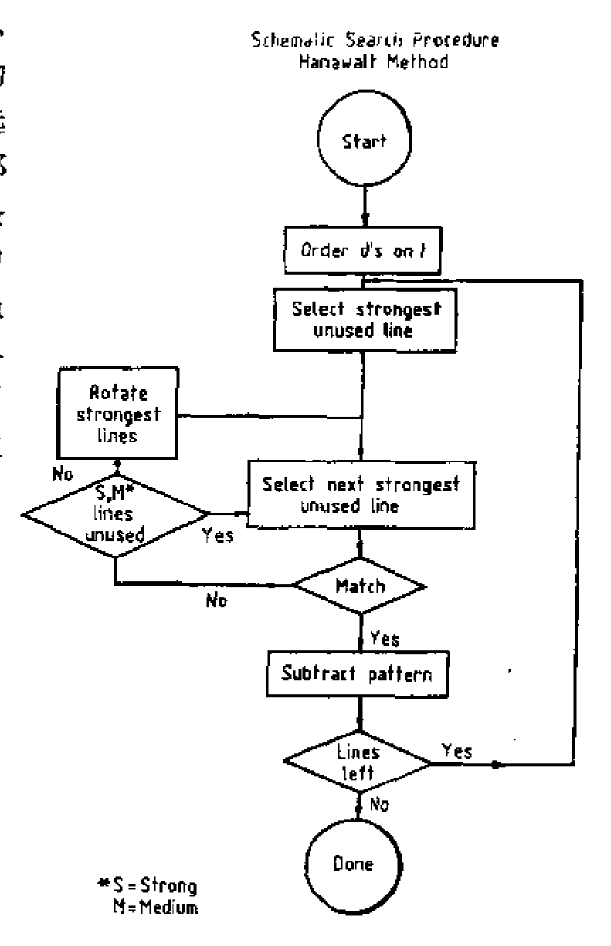


图 4-61　Hanawat 检索方法的步骤图

Johnson Jr 和 Vand(1967)在 Pennsylvania 建立了一种早期的算法，适宜用于大容量、快速数据处理的数值计算机。这种方法可把 PDF 中的每一个参考图与未知的衍射图进行对比，并能计算出每一次对比的优值，这个优值以匹配 d 和 I 时的平均误差为基础。它的绝对值并不重要，因为要计算出所有参考图的优值，并选出 50 个匹配最好的图等待进一步评估。这是第一个计算机物相识别方法，但有不少缺点(Cherukuri 等，1983)。除了参考图与未知相衍射图中 d_{hkl}和 I 的系统误差引起的问题外，还有其它诸多因素引起的困难。如果待分析的图中包含大量的谱线，很可能参考图中仅有少数几条线匹配较好，这些图有可能排在候选表的前几名。还会出现这样一种情况，参考图中有相当多的谱线与待分析的谱线匹配较好，但参考图中给出的物相成分明显与待分析的物相成分不符，因此进行检索时，还必须考虑化学条件。当这种成分不对但谱线匹配良好的情况出现时，很可能待分析物相与参考图中的物相是同构的，这对分析未知物相也提供了有意义的信息。

在计算机检索程序中，引入化学判据可以剔出不可能出现的物相，将会大大提高选择出正确物相参考图的能力。在进行物相分析时，通常先用 X 射线荧光法测定待分析物相的化学成分，以便进行有效检索。第一代第二代计算机检索算法都已采用了化学判据方法。

粉末衍射卡全数值化版本及其 CD-ROM 产品显著地提高了物相识别与表征的能力。最新的粉末衍射卡版本包含约 60 000 个物相，可全部存入高密度的 CD-ROM 中，这使物相识别工作能在 PC 机上完成。新的数值化版本叫 PDF-2，包含物相的单胞、晶面指数、实验条件等全部数据。第二代计算机检索算法(Snyder，1981)已经发展为现代的检索/对比软件，它使用 CD-ROM 数据库，可在大约 60s 内完成物相识别工作。前面曾叙述过，仪器

的发展所提供的测试数据的速度远远超过第二代、第三代软件处理数据的速度，因此配合快速测试使用数据库的方法会大大加快数据分析。近几年，检索结果已发展到具有完全可视性。图 4-62 给出了由 Zorn(1991)设计的程序 SHOW 所显示的物相识别的部分结果。

• p. 324 •

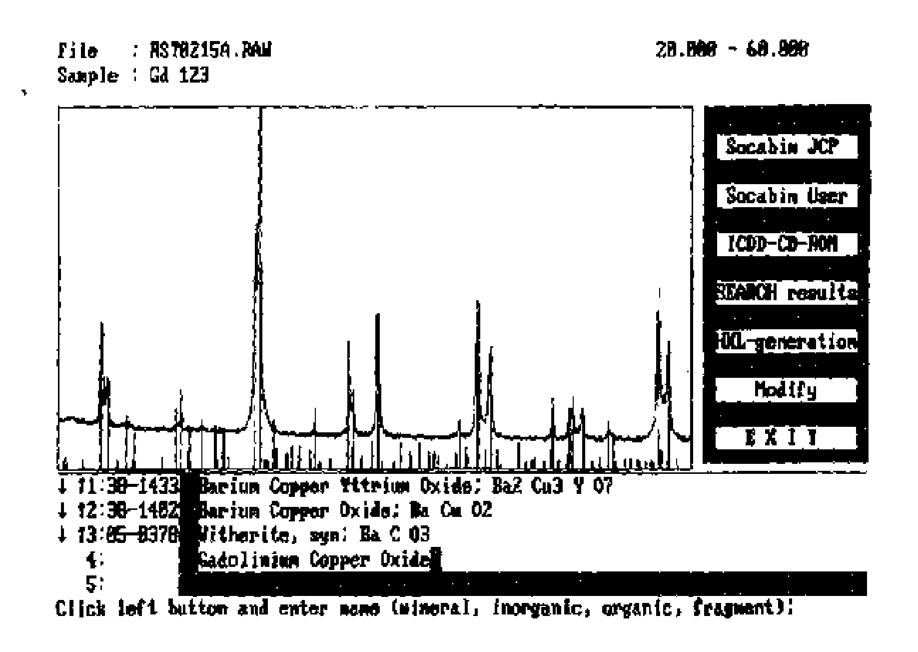


图 4-62 G. Zorn 编制的第四代程序 SHOW 的屏显示

4.10.3 晶体数据库

ICDD 也出版晶体数据库，它是由美国国家标准局(现在叫国家科学与技术研究院)经过几年时间建立起来的。这个数据库包括各种已发表的材料的单胞资料。目前已收录了大约 150 000 个单胞。Mighell 和 Himes(1986)提出了一个计算机算法，可根据未知物相的粉末衍射图推出单胞，及其可能的超单胞和亚单胞，然后检索晶体数据库有无该相或可能的同构物相。

最近对 BeH_2 晶体结构的分析(G. S. Smith 等，1988)可作为利用这个数据库的实例。由于 BeH_2 的低对称性和极低的 X 射线散射本领，多年来它的结构分析一直没有得到解决。利用安置在 BNL/NSLS 同步加速 X7A 光路上的超高分辨衍射仪，得到了该材料的高质量衍射图。计算机对其进行指标化表明，这是一个正交单胞(G. S. Smith，1987)。晶体数据库检索出的参照物相是高压态的冰(即 OH_2)。各衍射峰无重叠，可单独测量其积分强度，参照高压态冰模型，完全解决了 BeH_2 的晶体结构问题。

4.10.4 元素与面间距索引(EISI)

如上所述，晶体数据库包含了大约 150 000 个参考物相，它们的单胞数据也已公开发表。这个数据库可用于现代计算机指标化程序，进行物相识别或者给出可能的结构模型。最近，利用(4-20)式及晶体数据库中所有材料的单胞资料，计算出了相应的粉末衍射图。在计算的衍射图中，保留了空间群系统消光反射及一些实际衍射图中不出现的 ***d*** 值。这些偶然不出现的反射是由于其结构因子较特殊，数值很小，其衍射强度低于观察的阈值。新

计算的"**d** 值"衍射图与 PDF 中已有的观测衍射图合在一起，形成了一个超过 200 000 个衍射图的数据库。这个数据库只给出高 **d** 值，它特别适用于分析电子衍射图，因此称它为电子衍射数据库(EDD)，或若 Max-**d** 索引。把物相所含元素也列入 EDD 的相应条目中，形成的检索手册就是元素和面间距索引(EISI)，它也由国际衍射数据中心提供。

X 射线衍射，中子衍射及电子衍射实验均可使用这个新的索引，现举例如下：本文作者所在实验室在配制高温超导体材料 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 时，曾加入 In 离子，样品之一含有一物相，PDF 中没有此物相的衍射图。利用 EISI 进行物相识别时，发现 $In_{0.5}Sr_{0.5}O_3$ 相与它符合得很好，再查数据库发现仅有二条谱线在待测物相中不出现，这可能是某种偶然原因引起的。在进行物相识别时，这个索引可提供相当宽的检索范围。

• p. 325 •

4.11 定量相分析

用 X 射线衍射进行物相的定量分析，可追溯到 1925 年，当时 Navias(1925)定量地测定了陶瓷燃烧后所含莫来石的数量；到了 1936 年，Clark 和 Reynolds(1936)报道了一个关于用薄膜技术分析矿石粉尘的内标法。1948 年，Alexander 和 Klug(1948)介绍了平板式粉末样品的吸收对衍射强度影响的理论基础。根据他们所提出的公式，随后又发展了许多方法，其中标准添加物法(Lennox，1957)、吸收衍射法(Alexander 和 Klug，1948，S. T. Smith 等，1979b)和内标法(Klug 和 Alexander，1974)适宜分析广泛范围的样品。Copelana 和布拉格(1958)提出了一些处理谱线重叠的方法及分析时需考虑的化学约束。有关现代定量分析方法的总结可参看 Snyder 和 Bish(1989)及 Snyder 和 Hubbard(1984)的论著。

不管用哪种方法进行定量分析，都有一定难度。它需要利用制定好的各种标准及多次重复安放样品对仪器进行仔细的校准。一般情况下，定量分析一个新的物相系统至少需要几天甚至一周时间进行调试。确定好测试方法和标准后，就可使用设计好的计算机算法，如 NBS*QUANT 84 系统(Snyder 等，1981b；Snyder 和 Hubbard，1984)，进行常规分析。根据所需的精度，每个样品的分析时间只需数分钟到一个小时。

• p. 326 •

定量分析的困难还在于详细报道此类工作的文献不多，而且大多集中在某一个特定的分析技术上，不是讨论用 X 射线粉末衍射做定量分析时经常遇到的样品问题及与仪器有关的问题。

4.11.1 定量分析的内标法

内标法是进行定量物相分析的一种最普遍的方法。这种方法可推广为参考强度比(RIR)方法，或者普遍化为一个线性方程系统，可利用重叠谱线和化学分析约束。

根据(4-34)式，物相 α 的粉末做成平板状样品，它的第 i 个衍射线的强度可写为

$$I_{i\alpha} = \frac{K_{i\alpha}}{\mu} \tag{4-43}$$

式中，μ 是物相 α 的线吸收系数；$K_{i\alpha}$具有下面的形式：

$$K_{i\alpha} = \frac{I_0\lambda^3 e^4}{32\pi r m_e^2 c^4}\,\frac{M_i}{2V_\alpha^2}|F_{i\alpha}|^2 \cdot \left(\frac{1+\cos^2 2\theta_i \cos^2 2\theta_m}{\sin^2\theta_i \cos\theta_i}\right) \tag{4-44}$$

如果样品为多相混合物，物相 α 的第 i 条衍射线的强度则表示为

$$I_{i\alpha}=\frac{K_{i\alpha}X_{\alpha}}{\rho_{\alpha}(\mu/\rho)_{m}} \tag{4-45}$$

式中，X_{α} 是物相 α 的重量分数，ρ_{α} 是物相 α 的密度，$(\mu/\rho)_{m}$ 是混合体的质量吸收系数，参看(4-13)式。

(4-45)式中的 $(\mu/\rho)_{m}$ 项是定量分析中的基本问题。为了求得物相 α 的重量分数，必须先计算出 $(\mu/\rho)_{m}$，从(4-13)式可知，这又需要知道每个物相的重量分数。内标法可把吸收因子 $(\mu/\rho)_{m}$ 消掉，为此用二个物相对应的(4-45)式相除，可得

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{js}}=k\frac{X_{\alpha}}{X_{s}} \tag{4-46}$$

该式表明强度比与物相 α 的重量分数呈线性关系。下标 i 和 j 表示不同的 hkl 反射。k 是内标定标曲线的斜率，即 $(I_{i\alpha}/I_{js})$ 对 (X_{α}/X_{s}) 作图时直线的斜率。

线性方程(4-46)是内标法的基本公式。往多相混合物中添加已知数量的内标物质 (X_{s})，建立定标曲线，测出每个物相的 k 值，就可对原始混合物中各组元进行定量分析。这个方法也适用于混合物中有非晶材料的情况。内标物质含量不变时，斜率 k 是 i，j，α 和 s 的函数。

4.11.1.1 $I/I_{corundum}$

$(I_{i\alpha}/I_{js})X_{s}$ 对 X_{α} 作图的斜率 k 是两个物相固有衍射强度的度量。Visser 和 de Wolff (1964)首先提出，如果规定物相 α 和 s 的浓度与衍射线，并且 s 又是所有研究者一致同意采用的，那么 k 值就可作为材料的常数予以出版。他们建议用刚玉作为普适内标，利用 α 相和刚玉的最强(100%)谱线，并混合 50%重量的刚玉。这个 $I/I_{corundum}$ 或 I/I_{c} 值被广泛采用，现在已在粉末衍射卡的标准衍射图中列出。

用这种简单的两根谱线方法测量 I/I_{c} 速度较快，但存在一些缺点。如果在制备样品时不特别加以注意(Cline 和 Snyder，1985)，就会引起择优取向而影响观测强度。其它问题，如消光(Cline 和 Snyder，1987)、混合物中的非均匀性及由于样品的合成或历史原因造成的结晶度好坏(Cline 和 Snyder，1983；Gehringer 等，1983)等等，都会影响强度测量，而与公布的 I/I_{c} 值有较大的误差。为了提高测量精度，应该测量样品(α)和参考物质(此时为金刚砂)的多条谱线(Hubbard 等，1976)。当存在择优取向时，这种多谱线方法不失为一种可行的测试方法。一般把样品进行喷雾干燥是消除这类造成严重误差来源的最好方法(S. T. Smith 等，1979a，b；Cline 和 Snyder，1985)。

• p. 327 •

4.11.1.2 广义参考强度比

可把材料常数 I/I_{c} 的概念加以推广，此时参考物相可以不是刚玉，衍射线可以不是强度为 100%的最强谱线，两个物相 α 和 s 的浓度也不固定。Hubbard 和 Snyder(1988)给出的参考强度比(RIR)的最普遍的定义为

$$RIR_{\alpha,s}=\frac{I_{i\alpha}}{I_{js}}\frac{I_{js}^{rel}}{I_{i\alpha}^{rel}}\frac{X_{s}}{X_{\alpha}} \tag{4-47}$$

式中，RIR 只是 α 和 s 的函数，与 i，j 或 X_s 无关。式中当然含有内标 s 与物相 α 的定标曲线的斜率，但它现在已归一化了，可由定标混合物中任意一对衍射线计算出来。s 是刚玉时，I/I_c 的值就是 RIR 值。如果测量准确，RIR 就是一个真正的常数，可用于一种材料对另一种材料的绝对衍射线强度进行比较(Chung，1974，a，b；Hubbard 等，1976；Hubbard 和 Snyder，1988)。这种广义参考强度比方法是定量相分析方法中比较方便而常用的方法。

4.11.1.3　用 RIR^s 进行定量分析

用 RIR 进行内标定量分析时，可把(4-47)式改写为

$$X_\alpha = \frac{I_{i\alpha}}{I_{js}} \frac{I_{js}^{\mathrm{rel}}}{I_{i\alpha}^{\mathrm{rel}}} \frac{X_s}{RIR_{\alpha,s}} \tag{4-48}$$

(4-48)式中的 RIR 值，可通过仔细定标，测量定标曲线斜率而得出，或者由其它的 RIR 值通过下述公式推导出来：

$$RIR_{\alpha,s} = \frac{RIR_{\alpha,s'}}{RIR_{s,s'}} \tag{4-49}$$

式中，s′是某种常见的参考物相。当 s′是金刚砂时，RIR 值即为 I/I_c 值。因此，把物相 α 的 I/I_c 和物相 s 的 I/I_c 值代入(4-49)式，就可得到物相 α 对物相 s 的参考强度比。取 s 为内标，把(4-49)式代入(4-48)式，并重新排列，得到

· p. 328 ·

$$X_\alpha = \frac{I_{i\alpha}}{I_{js}} \frac{I_{js}^{\mathrm{rel}}}{I_{i\alpha}^{\mathrm{rel}}} \frac{RIR_{s,c}}{RIR_{\alpha,c}} X_s \tag{4-50}$$

这个公式具有普遍适用性，只要 RIR 是已知的，借助于添加内标，就可对一个未知混合物中的任一晶体相进行分析。如果式中四个常数($I_{i\alpha}^{\mathrm{rel}}$，$I_{js}^{\mathrm{rel}}$，$RIR_{s,c}$ 和 $RIR_{\alpha,c}$)都是取自文献，所得结果只能认为是半定量的，因为每一个常数都可能包含大的误差。

(4-50)式也适用于对复杂混合物的测量，这些混合物可能包含未确定的物相，或者包含非晶相，或者物相是已知的，但其 RIR^s 是未知的。

4.11.1.4　无标定量分析

已知两个物相的 RIR^s，选择其一为 X_α，另一个为 X_β，就可计算出该两相的重量分数比，其表达式为

$$\frac{X_\alpha}{X_\beta} = \frac{I_{i\alpha}}{I_{j\beta}} \frac{I_{j\beta}^{\mathrm{rel}}}{I_{i\alpha}^{\mathrm{rel}}} \frac{RIR_{\beta,s}}{RIR_{\alpha,s}} \tag{4-51}$$

如果混合物中所有 n 个相的 RIR 值均为已知，就可写出 $n-1$ 个(4-51)式的公式。Karlak 和 Burnett(1966)及后来的 Chung(1974a，b；1975)指出，如果不存在非晶相，则下述附加公式成立，

$$\sum_{m=1}^{n} X_m = 1. \tag{4-52}$$

借助(4-52)式，可分析不添加任何标样的未知样品，此时有 n 个方程就可求解出 n 个重量分数，例如：

$$X_\alpha = \frac{I_{i\alpha}}{RIR_\alpha I_{i\alpha}^{\mathrm{rel}}} \cdot \left[1 \Bigg/ \left(\sum_{k=1}^{\text{number of phases}} \frac{I_{j,k}}{RIR_k I_{j,k}^{\mathrm{rel}}} \right) \right] \tag{4-53}$$

Chung 曾把利用(4-52)式的方法称为绝热法。实际上，应该称其为 RIR 归一化方法。需要注意的是，混合物中存在非晶相或未确认的晶体相时，不能应用(4-53)式。归一化的 RIR 方法不能用于未确认物相的情况，主要是因为未知物相的 RIR 也是未知的。

如果能从其它来源，例如已发表的 I/I_c 值，知道 RIR 值时，很可能促使人们利用它们及 PDF 卡上的 I^{rel}值，通过(4-52)式，进行上述的所谓完全"无标"的定量分析工作。实际上，这些 I^{rel}和 I/I_c 值很少能够精确到足以用来直接进行定量分析的程度。分析者应该精确地测量相对强度、RIR 值及精心绘制定标曲线。认真说来，"无标"这个词是不合适的，总是需要进行定标，如果利用文献中的数据，只能进行半定量分析。

4.11.1.5 约束 X 射线衍射(XRD)物相分析——广义内标法

在进行定量分析时，如果能把 X 射线衍射结果、化学的或热学的结果同单个物相的成分结合起来，其分析结果将比仅仅使用一种方法具有较高的精确度。当混合物中有几个物相具有相类似的成分，或者成分可能发生变化时，分析过程可能变得较为复杂。在这种情况下进行分析时，可借助适当的约束条件，对组成相的实际成分加以限制。

• p. 329 •

Copeland 和布拉格(1958)考虑了这些因素，并给出了最普遍的描述。他们提出的多组元定量分析内标方程式具有齐次线性方程组的形式，方程式中可出现谱线重叠及化学约束条件。利用 RIR 值，每个公式具有下述形式：

$$\frac{I_i}{I_{js}} = \left(\frac{I_{i1}^{rel}}{I_{js}^{rel}}RIR_{1,s}\right)\frac{X_1}{X_s} + \left(\frac{I_{i2}^{rel}}{I_{js}^{rel}}RIR_{2,s}\right)\frac{X_2}{X_s} + \cdots + \left(\frac{I_{ik}^{rel}}{I_{js}^{rel}}RIR_{k,s}\right)\frac{X_k}{X_s} + \varepsilon \tag{4-54}$$

式中，I_i 是 k 个物相混合物中第 i 个谱线的强度，它可能来自不止一个物相的贡献；I_{js}是内标 s 的不与其它谱线重合的第 j 个线的强度；X_k 是加有内标的混合物中物相 k 的重量分数；ε 是最小二乘方误差项。(4-54)式表明，谱线重叠时的强度比(I_i/I_{js})可来自多个物相的多条谱线的贡献。有多少条线重叠，对应的线性方程式中就包含多少项。Copeland-Bragg 分析法中有 n 个方程式，n 个未知量，可用最小二乘法予以求解。

根据 X 射线荧光分析，可得到定量的元素数据，把它们添加到方程组中并不增加未知量的数目。元素数据和衍射数据综合考虑，会使多组元混合物的定量分析更为准确，特别是对其结果的标准偏差估计更为准确。考虑谱线重叠，加入化学特性的 Copeland-Bragg 方法已由 Snyder 和 Hubbard(1981，1982，1984)编入 AUTO 和 NBS*QUANT84 系统中了。

4.11.1.6 全图拟合

自动化 X 射线粉末衍射仪，可提供数值化的衍射数据，它可在计算机上用各种数值方法进行分析。完全数值化的衍射图使得可以利用图中所有数据而不只是几条最强谱线进行定量相分析。正如其名称的含义那样，全图法是用一个假定的衍射图拟合全部衍射图，甚至包括背底。这个假定的衍射图可根据晶体结构数据计算出来，或者把观测图和计算的标准衍射图进行综合而得到。

• p. 330 •

D. K. Smith 及其合作者(D. K. Smith 等,1987,1988)使用全图法时,是在固定好的仪器条件下,采集有关纯材料的参考或标准数据,对这些标准衍射图进行处理,可消除背底及任何人为因素的影响,以便对数据进行平滑处理。对不能制备成合适样品的标准材料,可利用粉末衍射数据卡数据或计算的粉末衍射图进行模拟,得到标准材料的衍射图。第二步的标准化类似于一般的参考强度比定量分析法中所用的步骤。把每个标样与已知数量的刚玉(α-Al_2O_3)相混合,收集其数据,测出 RIR。这些图给出基本定标数据,可用于下一步定量分析。最后一个步骤就是采集待分析样品的数据,实验条件要与采集标样时一致,以消除未知样品测试数据中的背底及人为因素的影响。

令标准材料的参考强度比为 1.0,就可从全图法得到参考强度比,然后从(4-50)式计算出"表观"的 X_α 和 X_s 的值。α 对 s 的"表观"重量分数比给出正确的 RIR 值。例如,(D. K. Smith 等,1987)对 50%ZnO 和 50%刚玉的标准混合物测试结果为 57.8%的 ZnO 和 42.2%刚玉,因此,ZnO 的参考强度比是 57.8/42.2=1.37。

待测混合物的数值化衍射图要与标准物衍射图拟合,拟合时用最小二乘方法使下式取极小

$$\delta(2\theta) = I_{unk}(2\theta) - \sum_k X_k RIR_k I_k(2\theta) \tag{4-55}$$

式中 $I_{unk}(2\theta)$ 和 $I_k(2\theta)$ 分别是待测混合物和每个标准物相以 2θ 为间隔的衍射强度。利用这个方法导出的强度比等同于峰高法确定的 RIR^h,它不是积分强度法求出的 RIR^i,因为取极小是以步进方式对各个 2θ 位置进行的。

简言之,这种全图拟合就是从标准物全图测定 RIR 的方法。完成 RIR 的测定后,全图法就进入常规的 RIR 定量分析方法,要有标样,要进行定标。如果想用"无标"法,必须借助归一化的假设,即(4-52)式。

4.11.1.7 利用晶体结构约束进行定量物相分析

利用计算的衍射图进行定量相分析是 Rietveld 方法(1969)自然的外延。最初提出的 Rietveld 方法是利用中子粉末衍射数据对晶体结构进行精细修正的一种方法。在数值化衍射图中,对每个步进角度处的观测强度和计算强度取差,对差值求平方并加权重后求和,通过求和取极小而得以精细修正。Rietveld 方法要求知道混合物中各个重要物相(不是全部物相)的近似晶体结构(Hill 和 Howard,1987;Bish 和 Howard,1988)。

进行修正所输入的数据类似于计算衍射图所需要的数据,即空间群对称性、原子位置、占位率和点阵参量。在典型的精细修正过程中,各相的比例因子(与每个物相的重量百分比有关)和线形、背底及点阵参量都可变动。在某些合适的情况下,也能成功地调整原子位置及占位率。这种方法由两步组成,先用计算的图形、背底拟合整个实验衍射图,然后从混合物中每个相的比例因子得到定量相分析资料。

(4-44)式中的 $K_{i\alpha}$ 可分成两项,第一项是

$$k = \left[\left(\frac{I_0\lambda^3}{32\pi r}\right)\left(\frac{e^4}{2m_e^2c^4}\right)\right] \tag{4-56}$$

• p. 331 •

这一项只依赖于实验条件,与角度及样品影响无关。第二项是

$$T_{i\alpha} = \frac{M_i}{V_\alpha^2}|F_{i\alpha}|^2\left[\frac{1+\cos^2 2\theta_i \cos^2 2\theta_m}{\sin^2\theta_i \cos\theta_i}\right] \tag{4-57}$$

它依赖于晶体结构和所考虑的特定反射。对于一个纯物相，利用(4-56)和(4-57)式，把(4-43)式改写为

$$I_{i\alpha} = \frac{kT_{i\alpha}}{\mu_\alpha} \tag{4-58}$$

可从(4-45)式得到混合物中物相 α 第 i 个反射的强度

$$I_{i\alpha} = kT_{i\alpha}\frac{x_\alpha}{\rho_\alpha(\mu/\rho)_m} \tag{4-59}$$

所有结构敏感参量都包含在 T_i 中，这些参量已经过 Rietveld 方法处理，是最准确的参量。

在处理多相混合物时，要把每一物相的计算衍射图加和后拟合混合物的衍射图，但在此之前，必须引入一些项，用来量度各相计算图的比例。此外，还需要引入一些项，以使拟合能顺利进行。使 Rietveld 修正取极小的量是通常的最小二乘方残数

$$R = \sum_j w_j |I_j(o) - I_j(c)|^2 \tag{4-60}$$

式中 $I_j(o)$ 和 $I_j(c)$ 分别是数据中第 j 个步进角度处衍射强度的观测值和计算值，W_j 是相应的权重。因此，与全图分析时的情况相同，应该考虑一个步进角度 2θ 处的强度，而不是一个给定反射的强度。对于一个单相 α 的粉末图，每个步进 j 处的强度是由背底的贡献及所有近邻的布拉格反射的贡献组成的，可表达为

$$I_j(c) = S\sum_i T_{i\alpha}G(\Delta\theta_{j,i\alpha})P_i + I_{jb}(c) \tag{4-61}$$

式中，S 是通常的 Rietveld 标度因子，它把计算的强度归化为与观测强度相同的标度上；P_i 是一个经常用于描述第 i 个布拉格反射择优取向的函数；$G(\Delta\theta j, i\alpha)$ 是谱线形状函数；$I_{jb}(c)$ 是背底(Wiles 和 Young，1981)。Rietveld 标度因子 S 包括(4-56)式中的所有常数项与(4-58)中的吸收系数

$$S = \frac{k}{\mu} \tag{4-62}$$

S 是定标观测图和计算图所需要的常数，μ 是样品的线吸收系数。对一个多相混合物，经过对混合物中 n 个物相求和(Hill 和 Howard，1987)，(4-6)式可改写为

$$I_{ic} = I_{ib} + \sum_n S_n \sum_j T_{jn}G_{ijn} \tag{4-63}$$

每一个物相的标度因子可写为

$$S_\alpha = k\frac{X_\alpha}{\rho_\alpha(\mu/\rho)_m} \tag{4-64}$$

因此，在多组元混合物的 Rietveld 分析中，标度因子包含待测的重量分数信息

$$X_\alpha = \frac{(\mu/\rho)_m}{k}S_\alpha\rho_\alpha \tag{4-65}$$

样品质量吸收系数是未知的，只能应用通常的内标法分析。对待分析物相的 RIR^s 定标，应用归一化的假设，令所有物相重量分数的总和等于 1。Hill 和 Howard(1987)曾证明，Rietveld 标度因子实际上起着在进行 RIR 分析中的参考强度比的作用。

• p. 332 •

为了在 Rietveld 方法中应用归一化的 RIR 方法，可把(4-52)式设想为

$$X_\alpha = \frac{X_\alpha}{X_\alpha + X_\beta + \cdots} \tag{4-66}$$

把(4-65)式代入上式,可利用(4-66)式求解出每一个参与衍射的物相的重量分数

$$X_\alpha = \frac{S_\alpha \rho_\alpha}{\sum_n S_n \rho_n} \tag{4-67}$$

这个方法非常类似于归一化假设,要在分析前测量参考强度比。代替测量具有绝对标度的参考强度比,Rietveld 方法计算的是归一化的 RIR_N 值,这些值是观测图与计算图之间的相对标度

$$RIR_{N,\alpha} = S_\alpha \rho_\alpha \tag{4-68}$$

应用常规的内标分析法进行 Rietveld 定量分析时,要求在待测混合物中加入已知重量分数的内标晶体相,或者是已知浓度的某个组分。如果已知 X_s,就可直接利用归一化的 RIR 测定样品中其它相的重量分数。例如,α 相的重量分数由下式决定:

$$X_\alpha = \frac{S_\alpha \rho_\alpha}{\left(\frac{RIR_{N,s}}{X_s}\right)} \tag{4-69}$$

S_α 是一个修正参数,ρ_α 可由每一物相修正后的成分和单胞参数计算出来,因此,容易测出物相 α 的重量分数(X_α)。这种内标法与归一化的 RIR 方法不一样,对重量分数之和并不加以限制。

也可用这个方法测定非晶组分的总重量分数,其办法是调整 Rietveld 背底多项式,拟合宽化的非晶散射峰形。各晶体相重量分数之和与 1.0 之差就是非晶组元的总重量分数。O'Connor 和 Raven(1988)利用这个方法测定出他们的石英样品中包含 18%的非晶组分。

4.11.2 绝对参考强度比:RIR_A

公式(4-64)表明,包括非晶相在内的所有物相的 Rietveld 标度因子,都包含一个常数项$(\mu/\rho)_m$。如果这一项能进行因式分解,而且能够独立进行修正,并指定它们为计算的图的标度,则就可把 RIR 规定为绝对标度。问题在于不能利用最小二乘方法对一个多重性因子进行单独修正。有两种其它的方法可以处理这个问题:第一个是在每一次最小乘方循环终了时计算$(\mu/\rho)_m$,然后用它计算出重量分数,并作为下一次循环的初始值;另一个是在几近收敛系统的两个循环之间终止运算,用单式算法给出$(\mu/\rho)_m$ 值。由于消除了最小二乘方统计环境中的可变量,后一种方法并不可取,特别是当$(\mu/\rho)_m$ 与其它参量相关时,这个方法就不能使用了。

· p.333 ·

绝对参考强度比(Snyder,1991a)可定义为

$$RIR_{A,\alpha} = \frac{(\mu/\rho)_m}{k} S_\alpha \rho_\alpha \tag{4-70}$$

4.11.3 吸收-衍射方法

在内标法中,写过两次(4-45)式,一次是对未知相,一次是对内标物相,两者之比给出(4-46)式,待测样品的吸收系数被消掉了。在吸收-衍射方法中,也把(4-45)式写两次。

次是对待测混合样品中物相 α 的第 i 条线;一次是对纯 α 相样品的第 i 条线。它们的比值为

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{i\alpha}^{0}} = \frac{(\mu/\rho)_{\alpha}}{(\mu/\rho)_{m}} X_{\alpha} \tag{4-71}$$

式中 $I_{i\alpha}^{0}$是纯 α 相样品中第 i 条线的强度。(4-71)式是用吸收-衍射法进行定量分析的基础。下面介绍几种可用(4-71)式进行分析的情况。

样品进行定量分析时,其化学成分一般都是已知的。可从(4-13)式计算出待分析物相的质量吸收系数与混合物的质量吸收系数。如果从实验上测出待分析混合物中 α 相的强度 $I_{i\alpha}$及纯 α 相样品中的强度 $I_{i\alpha}^{0}$,就可从(4-71)式计算出 α 相的重量分数(X_{α})。

Leroux 等(1953)建议,先从实验上测量待测混合物样品的密度和线吸收系数,然后再进行定量分析。对不同厚度的样品做吸收实验,利用(4-10)式给出的质量吸收定律,就可求出线吸收系数。采用这一方法的困难是测量 μ 时极易产生较大误差,从而限制了定量分析的准确度。

有时会遇到混合物与待分析物的吸收系数相同的情况,此时(4-71)式简化为

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{i\alpha}^{0}} = X_{\alpha} \tag{4-72}$$

属于这种情况的常见实例有:分析石英、无定型 SiO_2 组成的混合物中方石英的含量;分析纯 ZrO_2 材料中具有立方、四方和单斜结构 ZrO_2 的各自含量。对这种有多型结构的混合物进行分析时,吸收-衍射法是非常适用的。

另一个特殊情况是对含有轻微附着物的过滤片的分析。此处样品近似为一单层物体,所有粒子并排排列,一个粒子不会遮挡另一粒子的 X 射线束,在无择优吸收情况下,这相当于不再存在基体的吸收效应。混合物中每个物相的晶粒产生衍射时,就像其它物相不存在的纯相样品一样,即混合物的吸收系数与待分析物相的吸收系数一一相同。第三种情况是第二种情况的推广,$I_{i\alpha}/I_{i\alpha}^{0}$与 X_{α} 呈线性关系,可直接进行定量分析。第二、三种情况对粒子浓度都有一定的限制,否则$(\mu/\rho)_{\alpha}=(\mu/\rho)_{m}$ 不成立,或者两者之比不再是一个常数。常用上述方法来分析空气过滤器中吸附在银膜上的硅石粉。

• p. 334 •

利用吸收-衍射方法的最后一个例子是二元混合物的分析,此时(4-45)式可写为

$$I_{i\alpha} = \frac{K_{i\alpha} X_{\alpha}}{\rho_{\alpha}[X_{\alpha}((\mu/\rho)_{\alpha} - (\mu/\rho)_{\beta}] + (\mu/\rho)_{\beta}} \tag{4-73}$$

纯 α 相的(4-45)式可以写为

$$I_{i\alpha}^{0} = \frac{K_{i\alpha}}{\rho_{\alpha}(\mu/\rho)_{\alpha}} \tag{4-74}$$

用(4-74)式去除(4-73)式,得到

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{i\alpha}^{0}} = \frac{X_{\alpha}(\mu/\rho)_{\alpha}}{X_{\alpha}(\mu/\rho)_{\alpha} + X_{\beta}(\mu/\rho)_{\beta}} \tag{4-75}$$

利用(4-75)式不难计算出二元混合物的定标曲线,即 $I_{j\alpha}/I_{i\alpha}^{0}$对 X_{α} 的曲线。

4.11.4 标准物质增量法

Lennox(1957)提出了一个增量方法,并做为一个标准的添加法而广泛地应用于 X 射

线荧光光谱术中。与内标法一样，可普遍用于分析混合物中的 α 物相含量，唯一的条件是混合物中要包含可用作参考的 β 相，它的衍射线不与 α 相的任何衍射线重叠。至于 β 相的其它数据，如数量、相的类别等，可以完全不知道。

在一个包含 α 和 β 相的样品中，可从(4-45)式得到两相的衍射谱线强度比

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{j\beta}} = \frac{K_{i\alpha}\rho_\beta X_\alpha}{K_{j\beta}\rho_\alpha X_\beta} \tag{4-76}$$

在增量法中，要把待测相添加到混合物中。例如，在每克混合物中添加 Y_α 克 α 相之后，强度比 $I_{i\alpha}/I_{j\beta}$ 变为

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{j\beta}} = \frac{K_{i\alpha}\rho_\beta(X_\alpha + Y_\alpha)}{K_{j\beta}\rho_\alpha X_\beta} \tag{4-77}$$

其中 X_α＝α 相原始重量分数，X_β＝β 相原始重量分数。

强度比可重新表示为

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{j\beta}} = K(X_\alpha + Y_\alpha) \tag{4-78}$$

式中 K 是 $I_{i\alpha}/I_{j\beta}$ 对 Y_α 曲线的斜率。多次添加不同数量的 α 相后，就可绘制一条曲线，其负截距为 X_α，即原始样品中 α 相的待测含量。

4.11.4.1 非晶物相的分析

非晶散射峰一般出现在 2θ 为 15°到 30°之间，散射峰下面的面积与非晶相的浓度有关，其关系式完全与衍射强度和浓度的关系式相同。如果一个非晶散射峰无其它峰干扰，就可对峰区积分，并依据以上所描述的任何一种方法来处理它的强度。在处理过程中，要注意各位置处背底的测量。低角度处背底选择 $2\theta=10°$附近，高角度背底选择 $2\theta=40°$附近时，带来的误差一般均较小。Hubbard 用这种技术估算了 NBS 石英标准参考样品中非晶二氧化硅的数量。

• p. 335 •

4.12 指标化和点阵参数的测定

粉末衍射卡片集中的许多衍射图均给出了与 d 值对应的 hkl。本节将讨论如何从粉末衍射图中得到这些晶面指数。实际上，许多 PDF 卡片中的 hkl 是从单晶 X 射线衍射得到的点阵参数计算出来的。现在的情况就不同了，只要衍射图的测量是非常精确的，系统误差也经过校正，计算机就可标定出未知衍射图中各衍射线的指数。

一条衍射线是由一组平面产生的，确定这组平面的指数 hkl，就是指标化。指标化的方法不止一种，当晶体对称性下降时，不管用哪种方法指标化，都会遇到困难。立方晶体的指标化最容易，三斜晶体最困难。下面叙述的方法是在知道某些晶体学数据的情况下才适用的指标化方法，例如单胞尺寸或者晶系是已知的。

4.12.1 精确度和指标化

已知单胞的尺寸，不管哪个晶系，均可通过计算对衍射图进行指标化。这是由于 d_{hkl} 值是单胞尺寸和形状的几何函数，不同晶系有不同的表达式。除立方晶系外，d_{hkl} 与单胞的关

系均较烦杂。但在倒易空间中，如(4-20)式，倒易点阵矢量($d^*_{hkl}=1/d_{hkl}$)的平方与倒易单胞的尺寸、形状间的函数关系就比较简洁，可以方便地用来计算各个晶系。

为顺利进行指标化，必须提供非常准确的数据。最常见的误差有下列三种：

——与仪器和样品有关的误差(如衍射仪样品位移误差)，如不校正，$\Delta 2\theta$ 误差可大于 0.1°。

—— 在 Debye-Scherrer 低角反射数据中，吸收造成的误差引起的 d 值位移遵守 $\cos\theta$ 关系。

——由于存在第二相，或 $K_{\alpha 2}$，K_β 峰未去除而产生的外来衍射线。即使有一条不应该出现的衍射线，也会使大部分指标化方法难以顺利进行，这是因为只有定出所有谱线的指数，才算完成了指标化。

使用衍射仪或 Guiner 聚焦相机提供的数据，并用内标法对 2θ 角进行校正，可以消除上述误差。实际上，实验中的误差不会完全消除干净，而数值法对实验误差又过于敏感，因此不能过分强调，只有 2θ 具有极高准确度的衍射图才能使用现代的指标化方法。

4.12.2 拟合优值

• p. 336 •

拟合优值是一个数值函数，可用它来评价任意两个事物之间匹配的程度。在对粉末衍射图进行指标化时，需要某种客观的判据来评价匹配的质量。由于面间距 d_{hkl} 是 2θ 观测值的非线性正弦函数，所以不能直接对所提出的假设单胞的正确性做出肯定。在评估时，通过 2θ 换算出 d^{2}_{hkl}，由于它的数值过小，故在指标化算法及计算拟合优值时，大多使用 Q，它把 d^{2}_{hkl} 放大了 10^4 倍，即

$$Q_{hkl}=10\,000 d^{*2}_{hkl}=\frac{10^4}{d^2_{hkl}} \tag{4-79}$$

目前常用两个拟合优值。一般的计算机指标化及点阵参数精细修正方法中，大都使用其中之一或两个同时使用。由 de Wolff(1969)建议的拟合优值 M_{20} 定义为

$$M_{20}=\frac{Q_{20}}{2|\overline{\Delta Q}|N_{20}} \tag{4-80}$$

式中，$|\overline{\Delta Q}|$ 是观测的 Q_{obs} 和计算的 Q_{calc} 间的平均差，Q_{20} 是第 20 条线的 Q 值，N_{20} 是一直到上述第 20 条谱线为止空间群允许的总的谱线数目。这个拟合优值在判断指标化的正确性方面较为成功，不足的是对不同晶系有不同的绝对数值。

Smith 和 Snyder(1979)提出了另一种称为 F_N 的拟合优值，它的定义是

$$F_N=\frac{N}{|\overline{\Delta 2\theta}|N_{poss}} \tag{4-81}$$

式中 N 是用于计算的那条观测线的编号，N_{poss} 是直到第 N 个谱线为止空间群所允许的谱线数目，$|\overline{\Delta 2\theta}|$ 是观测和计算的 2θ 之间的平均差，2θ 是与第 N 条线对应的衍射角。可用拟合优值 F_N 评价粉末衍射图的匹配质量及指标化的正确性。利用它判断指标化正确性的优点是它的值与晶系无关，就是说，它是适用于所有晶系的一个通用的标度；另一个优点是 F_N 的倒数给出了平均 $\Delta 2\theta$ 的上限，这个数值的含义就比较直观了。

4.12.3 未知点阵参量衍射图的指标化

对一个未知点阵参量的单胞进行指标化是相当困难的，单胞对称性越低，需要测定的参量就越多，困难程度也就越大。把 d_{hkl}^{*2} 的公式重新写为

$$Q_{hkl} = h^2A + k^2B + l^2C + klD + hlE + hkF \tag{4-82}$$

可以看出，进行指标化的问题就是求出从 A 到 F 的六个未知量的问题。对于对称性最高的立方晶系，d_{hkl}^{*2} 公式简化为

$$\boldsymbol{d}_{hkl}^{*2} = (h^2 + k^2 + l^2)\boldsymbol{a}^{*2} \tag{4-83}$$

由于只有一个未知的点阵参数，不难解决立方晶体粉末衍射图的指标化问题。不过，仍需要求解一个包含两个未知数 $(h^2+k^2+l^2)$ 和 $\boldsymbol{a}^{*2}$ 的方程。显然，它不能用简单的数学方法直接求解，但可以通过分析各谱线的 $\boldsymbol{d}_{hkl}^{*2}$ 之间的关系予以判断。可进一步把(4-83)式化简为

• p. 337 •

$$\boldsymbol{d}_{hkl}^{*2} = n^2\boldsymbol{a}^{*2} \tag{4-84}$$

两条谱线的数据相减，有

$$\Delta\boldsymbol{d}^{*2} = \boldsymbol{d}^{*2} - \boldsymbol{d}'^{*2} = (n^2 - n'^2)\boldsymbol{a}^{*2} \tag{4-85}$$

式中 $(n^2 - n'^2)$ 为整数。如果两条衍射线对应的 n^2 值相差为 1，它们的 $\boldsymbol{d}^{*2}$ 的差就是 $\boldsymbol{a}^{*2}$，得出 $\boldsymbol{a}^{*2}$ 后，就可计算出所有可能的 $\boldsymbol{d}_{hkl}$。

这里求出的 $\boldsymbol{a}^{*2}$ 值的准确度不高，需要利用下节描述的方法进行精确修正，以便得到高准确度的 $\boldsymbol{a}^{*2}$ 值[1]。

随着晶体对称性的降低，人工法数值分析衍射图会越来越困难。有三种途径可对低对称性衍射图进行处理，但需使用计算机。这三种途径是：(1)引入智能型算法；(2)寻找解空间；(3)寻找指数 (hkl) 空间。

用智能方法测定点阵参数时，要在算法中引入有关几何学、晶体学的已知关系，甚至引入长期积累的处理指标化问题的经验。Visser(1969)和 Werner(1964)开发了两个相当成功的智能型方法。

寻找解空间法是对满足边界条件的所有可能的解进行系统的寻找。指数寻找法可分成两种类型：一种是在参数空间，另一种是在 (hkl) 空间。有些寻找方法要对检查区间做些假设，有的则不做任何假设而进行详尽的寻找。

现在暂不讨论解空间的概念。对参数进行详尽寻找时，参数空间被想像为一个六维平面（对应六个与 a、b、c、α、β 和 γ 相关的函数）及与这个平面相垂直的拟合优值 F_N。对于立方晶系情况，这就意味着是一个二维问题：沿 x 轴改变所有可能的 a 值及与 x 轴垂直方向

---

1) 实际上，上述减法运算并不常见，一是很难判断相邻谱线是否满足 $n^2 - n'^2 = 1$，二是对面心立方点阵的衍射谱出现这种情况的几率不是很大。特别是体心立方点阵的晶体，由于 $h^2+k^2+l^2$ 为偶数，不存在 $n^2 - n'^2 = 1$ 的情况，常用的方法是通过不同衍射线的 $\boldsymbol{d}^{*2}$ 相除进行分析：

$$\boldsymbol{d}_1^{*2}/\boldsymbol{d}_2^{*2} = \sin^2\theta_1/\sin^2\theta_2 = m_1/m_2$$

首先测出各衍射线的 $\sin^2\theta$，进而列出它们之间的比值，并化成整数比。当出现不应有的 7，15，23 等值时，需要对各整数乘以 2，根据整数比，可确定各衍射线对应的 $h^2+k^2+l^2$，即可求出单胞参量 $\boldsymbol{a}$。如果需要，可进一步精确测定之。
——译者注

上的 F_N。如上所述，可用无穷多个单胞描述一个点阵，另一方面，在合理的误差范围内，还存在大数目的事实上是不正确的单胞，也可描述该点阵。每个解出的单胞，在解空间都对应一个 F_N 的极大值，其中最大的极大值才对应正确的单胞。

在参数空间进行无遗漏指标化寻找，要在某种合理的范围内检查所有可能的 a,b,c,α,β 和 γ，对这些参量的范围限制一般由工作者加以调整。引入小的增量变动参数，用每一组可能的参数来指标化未知相的衍射图。对于三斜晶系，要处理一个六维空间，工作量非常大。一般对参数范围的限制只考虑单胞体积的大小不超过几千立方埃。Louër 和 Louër (1972)基于这个方法建立了一个相当适用的程序。

• p. 338 •

在指数(hkl)空间进行无遗漏寻找时，要检查所有可能的 h,k,l 组合，每一组 h,k,l 都与未知衍射图中的一条衍射线对应起来。此时的解空间对所有晶系均是四维空间：在一个平面上的 h 整数轴，k 整数轴，l 整数轴及与此平面垂直的 F_N 轴。hkl 空间是天然的以整数为基的量子化的空间，而参量空间则是人为规定的量子化空间，这里的量子化就是上述的参数变动增量，对它应进行合理的选择，如果太大，正确的解可能被跨过去而漏掉。在 hkl 空间进行寻找的一个非常有效的算法是由 Taupin(1973b)提出来的。

对于无遗漏参量寻找，Shirley(1980)曾给出两种极端情况。图 4-63 表明对六甲苯指标化时，有一个非常平滑的解空间。一个明锐分布的拟合优值(FOM)垂直于 D,E 所在的平面，这里 D,E 是(4-82)式中的余弦项。与此相反的情况是对酞菁铜・HCl 进行指标化时出现的上下剧烈起伏的解空间，如图 4-64 所示。

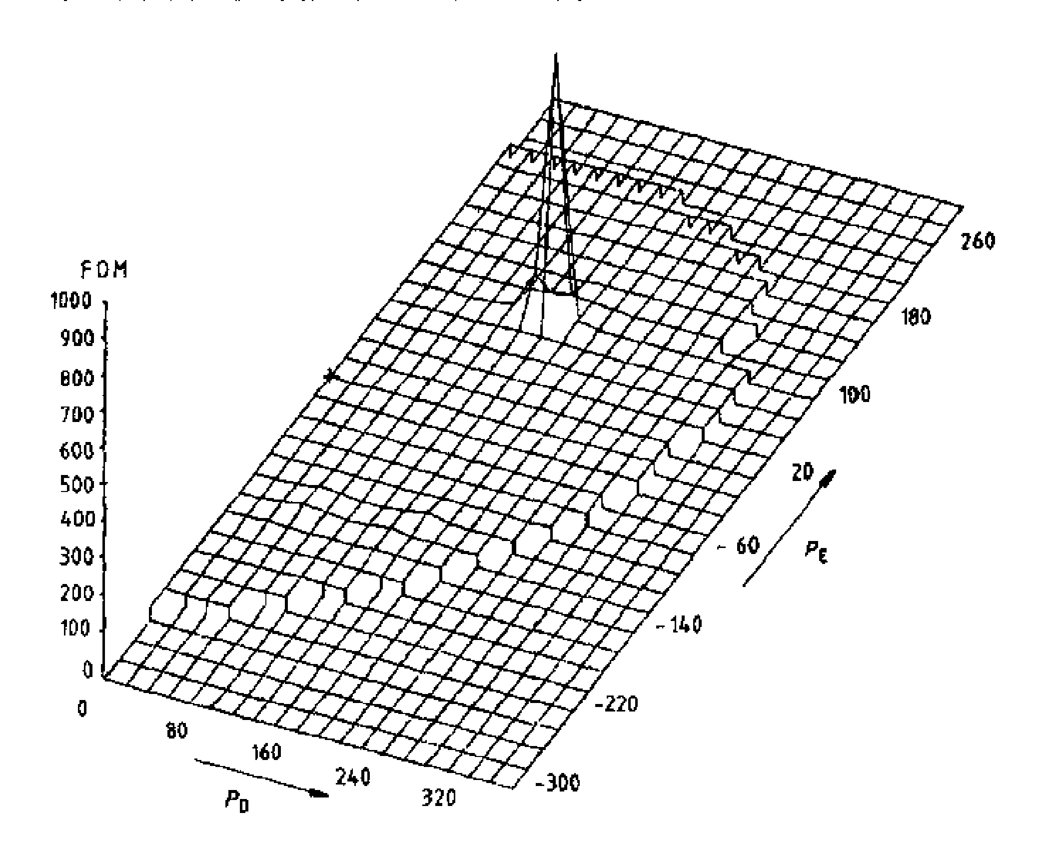


图 4-63 指标化六甲苯时的无遗漏参量空间(Shirley,1980)

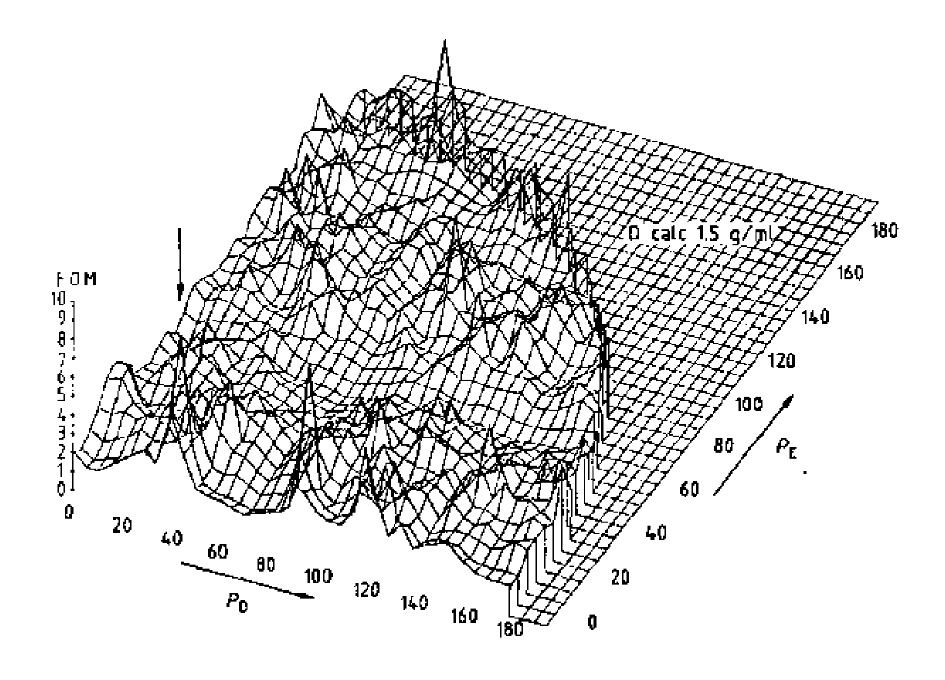


图 4-64　指标化酞菁铜・HCl 时的无遗漏参量空间(Shirley,1980)

在高效快速 PC 机出现之前,无遗漏寻找方法只能处理较高对称性晶系及少数例外情况(Warren,1969)。一个经典的例子是 Jacob 和 Warren(1937)在测定 α 铀的晶体结构时,依靠人工对正交系进行了指标化。当对称性下降到三斜晶系时,进行人工计算就变得不现实了。目前,即使对单斜和三斜晶系也可在台式工作站上进行常规分析了,还可测定 4.6.5 节描述过的 Niggli 约化胞,并进而给出显示对称性的常用布拉维单胞。

4.12.4　精确测定点阵参量

一张粉末衍射图被正确指标化以后,该物相的点阵参量也被确定下来了,但其精确度并不很高。在许多情况下都需要精确测定一个物相的点阵参量或其单胞尺寸,例如:

——测定热膨胀系数;

——计算材料的真实密度;

——计算简单晶体结构中的原子间距;

——确定固溶体是间隙式,还是替位式;

——完善更加合理的键能概念;

——完善相平衡图;

——测定材料(例如钢)中的应力。

为了达到精确测定点阵参量的目的,必须减少甚至消除误差。衍射实验中使用的波长的精度已满足要求,影响点阵参量准确度的所有误差均来自 2θ。影响准确测量 2θ 的误差可分为两类:随机误差与系统误差。随机误差来自衍射峰中心定位及记录的不准确,并且随 2θ 角改变而无规变化。利用背反射线($2\theta>90°$)可使随机误差降至最小,这是因为面间距 $\boldsymbol{d}$ 或点阵参量与 $\sin\theta$ 有关(布拉格方程),在 2θ 接近 180°时,$\sin\theta$ 随 2θ 变化很慢,峰位置误差 $\Delta 2\theta$ 对 $\boldsymbol{d}$ 的影响会变得最小,图 4-65 说明了这种情况。系统误差是有规律的误差,

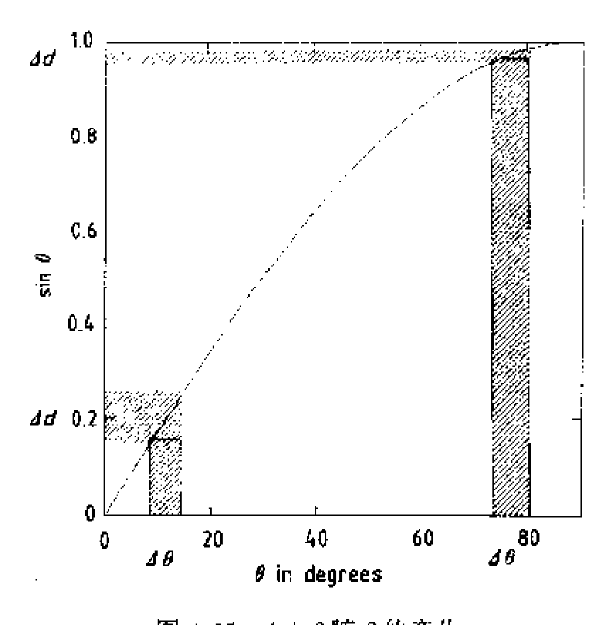


图 4-65　Δsinθ 随 θ 的变化

它的大小与衍射线的位置(即 2θ 角)有关。在圆筒相机照相法中,系统误差随 θ 的增加而减少,当 θ=90°时,完全消失。因此,为了减少这些误差,也要尽可能使用高角度衍射谱线。利用衍射仪测试时,测量衍射线位置的误差随 θ 变化的方式比较复杂,但在高角度时也会降至最小。

• p. 340 •

在各种测试方法中,使用内标法可在很大程度上消除系统误差。此时,要利用最小二乘法,使观测的 d_{hkl} 值与从变动点阵参量时由 d_{hkl}^{c} 计算的 d_{hkl} 值之差取极小,这是一个从观测数据得到最准确参量的最好途径。此外,它还同时给出点阵参量的标准偏差。这种分析方法已由 C. R. Hubbard 编入粉末图计算程序 NBS*LSQ。

4.13　X 射线粉末衍射线形的解析拟合

除了简单物相的鉴别外,粉末衍射线形的固有非对称性妨碍了衍射技术的广泛应用。只是在最近几年,由于计算机自动粉末衍射仪的出现,X 射线分析方法才有了新的发展(Mallory 和 Snyder,1979)。衍射线形状的数值化采集和数值分析方法的建立,更加拓宽了这种测试技术的应用范围(Snyder,1991b)。例如,对线形的分析,可获得有关晶体中各向异性应变、微晶体尺寸及点阵中异类原子或离子有序分布的范围等的详细资料。

线形拟合最成功的事例是发展了 X 射线全图精确化方法,利用这种方法可以获得准确的晶体结构,它是由 Rietveld(1964)建立的,最初是用于中子衍射图的分析。这种方法已不再是根据(4-34)式对强度进行简单计算,而是计算强度沿谱线轮廓的分布,线形种类是通过特定方式规定的。由于中子衍射线轮廓是标准的对称高斯分布,故利用这种方法分析中子衍射图也可以不断完善方法本身。目前已达到了相当成熟的程度。在线形拟合中,常用的两个线形函数是高斯函数和洛伦兹函数。高斯函数为

$$G(z) = I_0\exp[-(\ln 2)z^2] \tag{4-86}$$

洛伦兹函数为

$$L(z) = \frac{I_0}{(1+z^2)^m} \tag{4-87}$$

式中

$$z = \frac{2\theta - 2\theta_0}{(\beta/2)}$$

• p. 341 •

$2\theta_0$ 是峰的位置;β 是峰的半高宽;I_0 是峰的强度,$m=1$。如果洛伦兹表示式中的 $m=1.5$

（同时用 0.5874 乘 z），那么线形函数就称为半洛伦兹函数，如果 $m=2.0$（用 0.4142 乘 z），则称为改型洛伦兹函数。如果把 m 作为一个可调的参数，并用 $4(2^{1/m}-1)$ 乘 z，则称这个函数为 Pearson Ⅶ。图 4-66 给出了这些线形函数的相对形状。

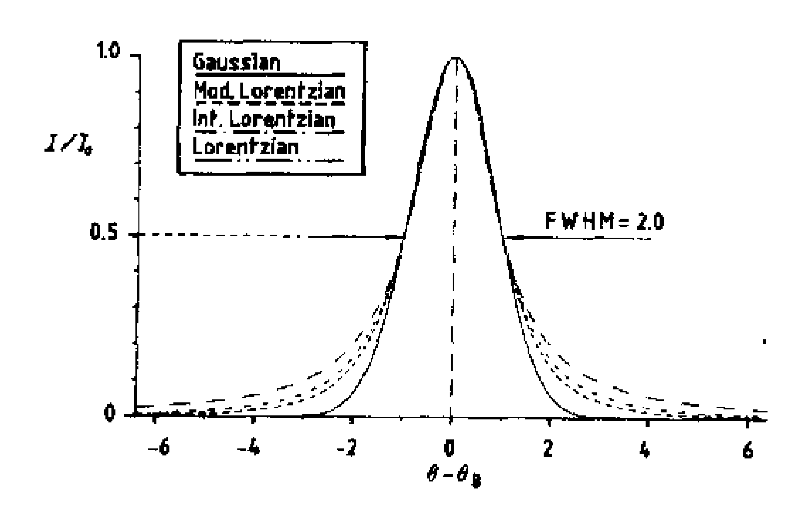


图 4-66 高斯、改型洛伦兹、半洛伦兹和洛伦兹线形函数

用 Rietveld 方法分析 X 射线衍射图进展较慢，主要是因为大多数 X 射线衍射线形状的非对称性与非高斯分布性，而且衍射图往往不是来自一个纯物相的贡献（Snyder，1992）。这些非对称线形不易进行模型化，因此，很难把计算的强度与线形匹配起来。最早应用这种方法分析 X 射线衍射数据的是 Malmros 和 Thomas（1977）以及 Young 等人（1977），随后发表的是 Wiles 和 Young 的工作（1981）。这标志着这一方法开始得到了广泛的应用。但是，到目前为止，所发表的各种用对称函数拟合非对称线形的结果都不是很成功的，往往把原来线形中非对称性减弱，而给出较对称的形状。

4.13.1 影响谱线线形的因素

在讨论 X 射线粉末衍射谱线线形时，有一段时间曾经只限于讨论 Bragg-Brentano 几何衍射仪中遇到的影响因素，这种衍射仪使用的是密封式 X 光管。在 Klug 和 Alexander（1974）的专著中，也曾对此做过全面的论述。现在的情况有了较大变化，已普遍使用脉冲中子和稳态中子源、同步辐射光源及旋转阳极 X 射线源。这些设备都在入射束或衍射束中放置单色器，甚至应用先进的 X 射线探测器。这些实验条件都对谱线形状产生影响，需要更加广泛地进行讨论。

一条衍射线的轮廓图是几个彼此无关贡献的卷积，这些贡献有的是对称分布，有的则是非对称分布。两个函数的卷积就是把两个函数的乘积对整个空间进行积分，可表示为

$$h_{2\theta}=g_{2\theta}*f_{2\theta}=\int_{-\infty}^{+\infty}g_{2\theta'}f_{2\theta-2\theta'}\mathrm{d}(2\theta')\qquad(4\text{-}88)$$

• p. 342 •

式中 $h_{2\theta}$ 代表最后观察到的线轮廓的形状，$g_{2\theta'}$ 和 $f_{2\theta}$ 是对最后的线形有贡献的形状函数。卷积中每一个点（2θ）的数值都是 g 和 f 的乘积对所有可能的值求和的结果，其中 f 要相对 $f_{2\theta}$ 取值。显然，如果不能对卷积进行解析地求解，就得在计算上花费许多机时进行数值求

解。如果函数选择适当，或者把这种卷积运算转换到傅里叶空间进行，会大大简化卷积运算。把卷积转换到傅里叶空间，就变成简单的乘法运算了。

对衍射线形状有贡献的因素可分为三类。

4.13.1.1 本征线形：S

即使对一个完整晶体，X 射线束的动力学效应也会导致其反射束具有一个固有宽度，即 Darwin 宽度，Darwin 是第一位用动力学处理衍射问题的学者。简单地说，这个固有宽度就是测不准原理（$\Delta p \Delta x = h$）的结果，样品的吸收作用要限制晶体中的光子只能处于相当小的体积内。这就意味着 Δp，因而 $\Delta\lambda$（由 de Broglie 关系 $\Delta p = h/\Delta\lambda$）必须是有限的，从而产生一个有限的衍射峰宽。Darwin 线形一般用洛伦兹线形函数来表示（Parrish 等，1976）。

除了固有宽度之外，还有两个与样品有关的物理效应，它们也会宽化线形状函数 S，这是样品本身因素对观测线形的贡献。一个是用（4-21）式描述的 Scherrer 微晶体尺寸的宽化效应；另一个是用（4-22）式描述的应变宽化效应。这两种效应一般是使谱线形状对称的宽化。

4.13.1.2 谱分布：W

最普遍使用的 X 射线源一直是密封式的 X 射线管。在 Cu 靶 X 射线管中，从 K 跃迁产生的固有谱线形宽度为 1.18×10^{-4} Å，而且是不完全对称的洛伦兹型线形函数（Frevel，1987）。如果滤波不干净，各种波长成分的辐射都会随 2θ 增加而依 $\tan\theta$ 方式展宽，特征谱线的固有宽化和非对称性将受其影响。在高角衍射线卷积时影响会更大，会使谱线对称性增加，但宽化也增加。

在入射束中安置单色器，把 X 射线或中子束单色化，可把波长形状函数 W 的宽度限制到单色器晶体及其嵌镶组织决定的 Darwin 宽度。如在入射束和衍射束中均安放单色器，且形成平行光束配置，衍射线形的宽化效应只与离开最佳聚焦点的 2θ 距离有关（最佳聚焦点依赖于两个单色器的取向）。这个距离与晶体有关，也与单色器或分析晶体的布拉格反射有关（Cox 等，1983，1988）。在同步辐射光源上使用完整锗晶体单色器，在最佳聚焦位置处的谱线形的宽度相当窄，观测到的线宽主要由准直系统的发散度决定。

4.13.1.3 仪器的贡献：G

与仪器配置有关的影响线形的因素有下列五种。

1. X 射线光源像

• p. 343 •

对于一个密封式 X 射线管，可用一个对称高斯曲线近似描述光源像，在偏离靶面 3°角时，该曲线的半高宽（β）为 0.02°。Cox 等（1988）讨论过入射束和衍射束中的单色器的影响，证明它们对高斯曲线形状不会引入任何非对称性。中子衍射和同步加速器设备中光束路径相当长，使之可以形成一个接近理想的平行光路。如在入射束和衍射束中放置单色器，在最佳聚焦条件下，仪器产生的线形几乎是一个 δ 函数（Cox 等，1983）。紧挨单色器放置一个入射束狭缝形成的聚焦光路，可大大增加强度，但却引入明显的对称宽化（Parrish

等,1986)。

2. 平板样品

为了保持 Bragg-Brentano 聚焦条件,样品不应为平板状,而应被弯曲使之能与聚焦圆吻合。由于聚焦圆半径随 2θ 角的不同而连续变化,故大多数实验都使用平板样品,它只能与聚焦圆相切。这种"偏离聚焦"条件会在谱线轮廓图中引入一个 $\cot\theta$ 关系,并使之产生一个小的不对称性。特别是在低角度时,样品被辐照的范围较大,偏离聚焦条件更明显。但在中子和同步加速器装置上不存在上述的问题,因为它们使用的是圆柱形样品。

3. 入射束轴向发散

入射束轴向发散也会对线形引入 $\cot\theta$ 关系,并且在低角度时引起线形明显的不对称性。

4. 样品透光度

当样品的吸收系数减小时,X 射线穿透深度增加,有效衍射平面就会远离聚焦圆,这会在低 μ 材料中引入一个较大的不对称卷积项。

5. 接收狭缝

在仪器上安放接收狭缝时,对观测线形将有一个对称项的贡献。

4.13.1.4 观测的谱线线形:P

以上描述的各影响因素均将通过卷积给出最终的谱线线形。对于使用封闭式 X 射线管的 Bragg-Brentano 衍射几何系统,最终线形是很不对称的。但对中子衍射和用某些同步加速器进行的测试,其最终线形是十分对称的接近高斯线形。

在 Jones(1938)对观测衍射线形的论述中以及 Taupin(1973a)和 Parrish 等人(1976)对各种粉末衍射系统的应用中,都把观测线形归结为是样品因素(S)和一个像差函数卷积的结果,这里的像差函数是由衍射仪和波长色散引起的,比做像差的一个综合函数,用 $W*G$ 表示。最终的线形可以表示为

$$Profile = (W*G)*S + background \tag{4-89}$$

式中 $*$ 代表卷积运算。对一个特定的仪器/靶系统,W 和 G 是固定的,所以 $(W*G)$ 可看作是一个简单的整体,称其为仪器线形 P。对一个无缺陷宽化的样品函数 S,只有 Darwin 宽度,它可以近似地用一个 δ 函数表示(即只有高度无宽度的一条线)。在(4-89)式中,用一 δ 函数代表 S,则有

$$Profile = P + background \tag{4-90}$$

因此,对于一个能正确扣除背底的理想样品的衍射图,其衍射峰线形与 P 的线形相同。Parrish 等(1976)和 Howard 与 Snyder(1983)曾经指出,各因素贡献的大小受单色器安放位置的影响,因此在有单色器时,必须估算组分 W 的作用。

· p. 344 ·

4.13.2 衍射峰形模型化

Khattak 和 Cox(1977)已经证明,用高斯函数或简单的洛伦兹函数描述 X 射线衍射峰存在诸多问题。目前,已提出的函数中比较有意义的有 Voigt 函数(Langford,1978;Cox 等,1988),赝 Voigt 函数(Young 和 Wiles,1982)以及 Brown 和 Edmonds(1980)提出的分

段 Pearson Ⅶ 函数。Voigt 函数是一个高斯函数与一个洛伦兹函数的解析卷积，依据两个函数半高宽的比值，它的形式可以从纯洛伦兹型过渡到高斯型。归一化的 Voigt 函数形式为

$$V(x, \beta_l, \beta_g) = L(x/\beta_l) * G(x/\beta_g) \tag{4-91}$$

式中，L 是洛伦兹函数，它的半高宽是 β_l；G 是半高宽为 β_g 的高斯函数；$x = \Delta 2\theta$；Voigt 函数可用复数误差函数进行数值计算。

在拟合一个观测线形时，需要知道洛伦兹函数与高斯函数各自的份额，赝 Voigt 函数可以比较方便且精确地给出决定这一份额的一个混合参数，有关这一函数的应用，可参看 Hasting 等(1984)和 Cox 等(1988)的著作。赝 Voigt 是一个对称函数，但它允许上述两个常用线形函数任意变化，例如，可从宽 β 的高斯分布到窄 β 的洛伦兹分布。不过，Smith 等(1987)曾经发现一个用同步加速器得到的衍射图，衍射峰宽度比洛伦兹分布还窄，不能用 Voigt 函数进行拟合。

Pearson Ⅶ 也允许函数形状从洛伦兹型变到高斯型(Howard 和 Snyder，1983)，而且也是对称的。一个分段 Pearson 函数与高斯-牛顿或 Marquardt 最小二乘方优化算法组合起来，可以相当完善地拟合在各种实验条件下测试的不对称 X 射线衍射峰(Howard 和 Snyder，1983、1985、1989)。这种方法是把每一个衍射峰曲线以极大值处为界，分为高角与低角二个区段，然后用二个 Pearson Ⅶ 分别进行拟合。Pearson Ⅶ 函数的形式为

$$I = I_0/(1 + ax^2)^m \tag{4-92}$$

式中，$a = (2^{1/m} - 1)/(\beta/2)^2$，$m$ 是形状因子，它的值决定尾部下降的速率，β 是半高宽。图 4-67 表示了一个分段 Pearson Ⅶ 函数。使用这个函数的主要问题是它的不灵活形式妨碍了用解析法计算卷积，从而不得不进行大量的数值近似计算。

一个描述线形轮廓的函数应该尽可能满足以下几个要求：

——这个函数必须能拟合非对称衍射峰。

——在数学上应尽可能简单，以便能计算对所有变量的导数。

——必须能简单地计算积分强度。

——与模拟 S 的洛伦兹函数或高斯函数进行卷积时，能够解析求解。

Tomandl(Snyder，1992)曾提出一个非对称函数，它能够直接与仪器线形函数进行卷积。最近，Hepp 和 Baerlocher(1988)在其所著"可学习的形状函数"方法中，提出了一个类似的处理方法。

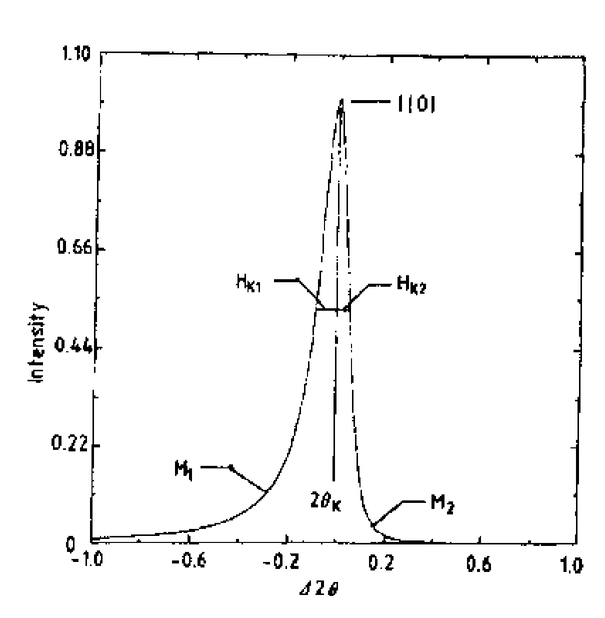


图 4-67　分段 Pearson Ⅶ 函数是由二个各用半段的 Pearson Ⅶ 函数组成的，它们具有共同的峰顶位角和强度。每一边的积分宽度 β 和指数 m 可以各自独立变化

4.13.3 背底描述

在粉末衍射图中，背底的描述对于能否给出精确的线形函数至关重要，这是因为任何背底函数都与线形函数之间有着紧密的相关性。有两个常用的方法描述背底，一个是在衍射峰之间挑选出一些点，并在这些点之间进行内插；第二种方法是与线形参量一起精确测定多项式中的系数（Wiles 和 Young，1981）。Sabine(1977)曾提出一个可描述中子粉末衍射背底的方法，它可以解析地描述背底散射，并能进行精确修正。但对 X 射线粉末衍射还未提出可供使用的简单方法。对复杂衍射图背底的描述，上述两种方法也不再适用。到目前为止，也没有提出一个能够准确描述这类衍射图背底的方法(Snyder，1983a)。最为困难的是求解低对称材料的衍射背底，因为在其衍射图的高角区域，衍射峰几乎一个挨一个。

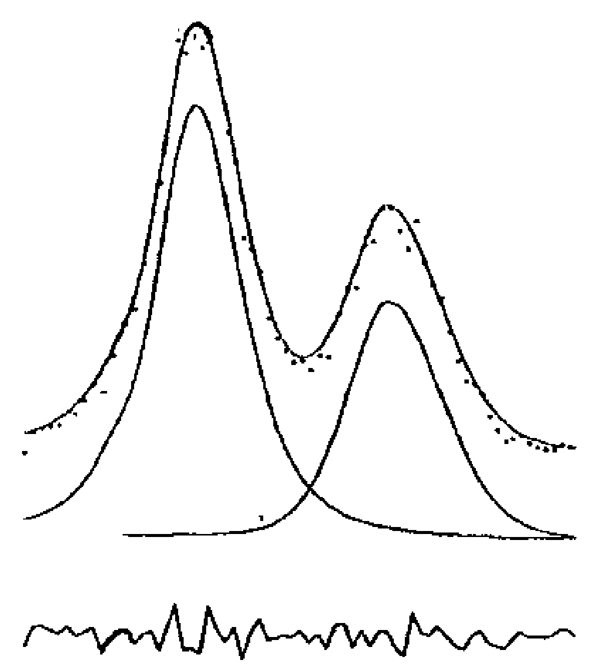


图 4-68　利用一个分段 Pearson 函数正确拟合了用 $K_{\alpha 1}$ 辐射测量的双衍射峰

4.13.4 无约束线形拟合

由 Howard 和 Snyder(1985b)提出的 SHADOW 算法已被发展为一个通用的线形或谱拟合程序，它允许使用的形状函数可在广泛范围内变动，无论是高斯-牛顿，还是 Marquardt 优化算法都可以。在图 4-68 中，利用这种方法拟合了二个峰，程序中使用了一个简单的无约束分段 Pearson 函数，二个衍射峰是在入射束中安置单色器测量的。用二个单个曲线拟合得相当好，看起来就像真实的衍射峰一样。图 4-69 中的实验点是在分辨率较低的类似衍射仪上测量的上述两个峰。从该图给出的拟合结果可以看到，拟合右峰的分段 Pearson 函数的低角部分已经不合理的抬高了。实际上，如果判据只是使加和曲线与观测的包络线之差取极小值，则就会有各种方式把一组曲线安放在一个包络线下。但是，判断一个方法是否最好，也只能用上述判据。因此，无约束拟合总是给出不

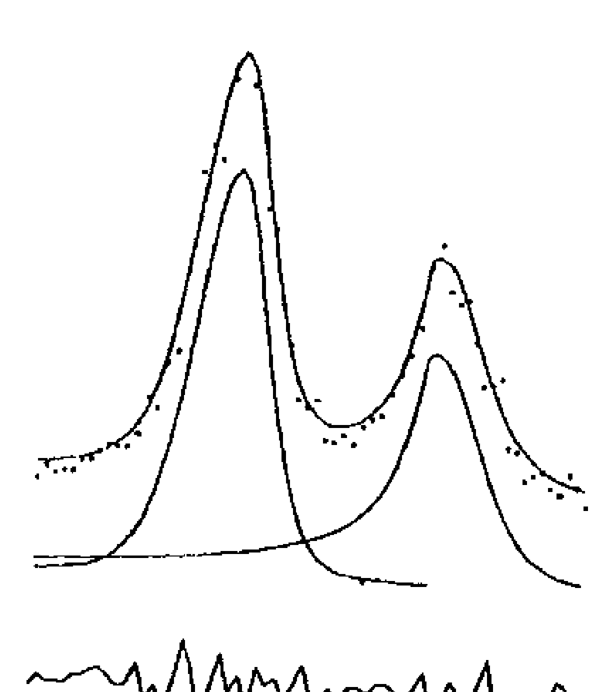


图 4-69　用一个分段 Pearson 函数未能正确拟合 K_{α} 辐射测出的双峰

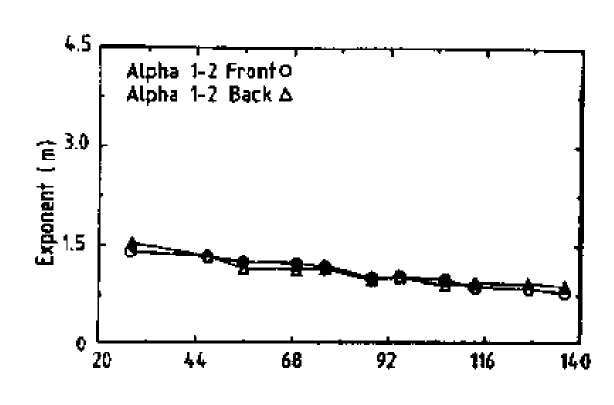
正确的拟合。要想给出正确的拟合，必须限制所使用的曲线形状，它应该满足特定实验条件的要求。任何一个通用谱拟合程序都应该包含实验条件对谱形状的限制。

• p. 346 •

4.13.5 建立曲线约束：P 定标曲线

在进行拟合时，对所使用的曲线应该加以约束，即它的线形应该是该仪器所允许的实验曲线形状。为了建立这种约束，Parrish 及其合作者(1976)提出了一个定标方法。该方法是用分段 Pearson Ⅶ 函数拟合一个无样品宽化效应的标准样品产生的衍射峰形。在理想情况下，标准样品应该是晶粒尺寸均在 5μm 左右且无应变的高对称材料粉末。Howard 和 Snyder 选择 Si 粉为标样，用 Cu K_α 辐射测出了 11 条衍射峰，然后用前面叙述过的有约束的分段 Pearson 函数进行精确拟合。每一个衍射峰要单独拟合，选择范围要有足够的计算点，以保证精度。由此得到的分段 Pearson Ⅶ 函数中的二个 β 值，可用来测定由中子衍射推出的多项式中的系数。Caglioti，Paoletti，Ricci(1958)给出的多项表达式为：

$$(\beta_k)^2 2\theta = U\tan^2(\theta_k) + V\tan(\theta_k) + W \tag{4-93}$$



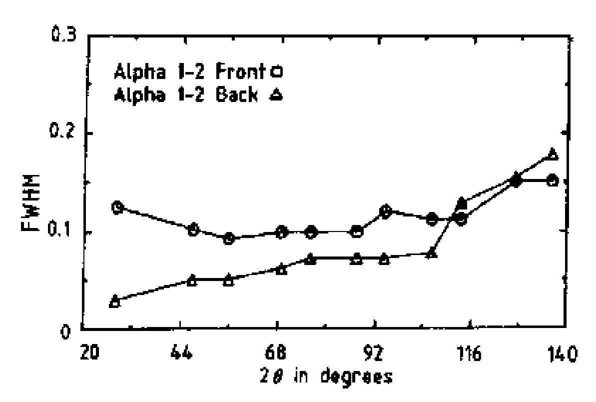


图 4-70 分段 Pearson 系数随 2θ 变化的情况

利用最小二乘方回归，并分析与标样曲线拟合时 Pearson Ⅶ 在低角侧、高角侧给出的系数，可以得到两个这种类型的方程式。类似地，描述形状因子 m 的多项式

$$m = a'(2\theta_k)^2 + b'(2\theta_k) + c' \tag{4-94}$$

也有两个，对其进行最小二乘方回归后，就可建立一个计算 P 的解析表达式。图 4-70 表示的是对一个普通衍射仪标定后的高角与低角侧 Pearson 参量(m 和 β)多项式曲线的示例。这种定标法可以计算任一 2θ 角处仪器形状 P 的数值，用它可以拟合 2θ 角处一个待分析样品的衍射峰形。

4.13.6 模拟样品宽化对 X 射线衍射峰的贡献

• p. 347 •

根据测出的粉末衍射图，可以分析材料的微晶体尺寸及应变。利用衍射峰的位置确定仪器函数 P，如图 4-70 所示，它是 4 个 2θ 的多项式。模拟样品宽化的函数 S，由洛伦兹和高斯线形函数生成，一般都认为，当谱线宽化是由小尺寸微晶体引起时，可用洛伦兹函数表示 S；当存在应变时，常用高斯函数表示 S，但有时也需要用洛伦兹函数。

如果没有各模拟线形函数的解析表达式，进行卷积时就必须采用数值计算技术，其表

达式为

$$(P) * S_{(i)} = \sum_{j=-n}^{-n} (P)_{(i-j)} S_{(j)} \tag{4-95}$$

卷积会集了来自 P 和 S 所有点的强度贡献。在数值卷积中的唯一近似是求和极限数 n 是有限的。S 的全宽越宽化，曲线形状越不明锐，表观分辨就越差。

由于所有与样品无关的宽化项，例如 $\tan\theta$ 谱宽化，都在 P 中考虑了，所以可由(4-21)和(4-22)式模拟纯粹的晶粒尺寸效应和应变效应。β 对 $\lambda/\cos\theta_k$ 曲线和 β 对 $4\tan\theta_k$ 曲线的斜率分别给出 $1/\tau$ 和 ε，更简单的方式是 Williamson-Hall(1953)图，它用 $B_k\cos\theta_k$ 对 $4\varepsilon\sin\theta_k$ 作图，其斜率为 ε、与 y 轴的截距为 λ/τ。程序 SHADOW 利用这些简单的模型，既可测定又能同时精细修正 τ 和 ε。图 4-71 表示出了两个 Al_2O_3 样品在所示范围内的衍射图，最终拟合曲线以及由退卷积得出的 S 函数曲线。可以看出因晶粒尺寸不同引起的宽化也不同。

• p. 348 •

4.13.7 尺寸和应变分析的傅里叶方法

前几节已对微晶体尺寸和应变为何宽化衍射峰及如何从观测衍射峰得出尺寸、应变的方法做了介绍。这些方法比较容易理解，而且又是比较新的方法。在广泛应用计算机以前，为了进行这种分析，只有简化繁杂的计算，这种简化只能通过转换到傅里叶空间才能进行运算。一个传统的分析微晶体尺寸和应变效应的方法是由 Warren 和 Averbach(1969)提出来的。在这个方法中，要计算出宽化样品的衍射峰及无宽化标样衍射峰的傅里叶变换。退卷积步骤是在傅里叶空间完成的。进行傅里叶变换后的表达式不再具有直观性，处理过程完全是一个数学过程，不像前面介绍的方法，由于可直接给出线形曲线图而易于理解。不管用哪种方法，只要正确进行处理，都会给出有关微晶体尺寸和应变的相同结果。

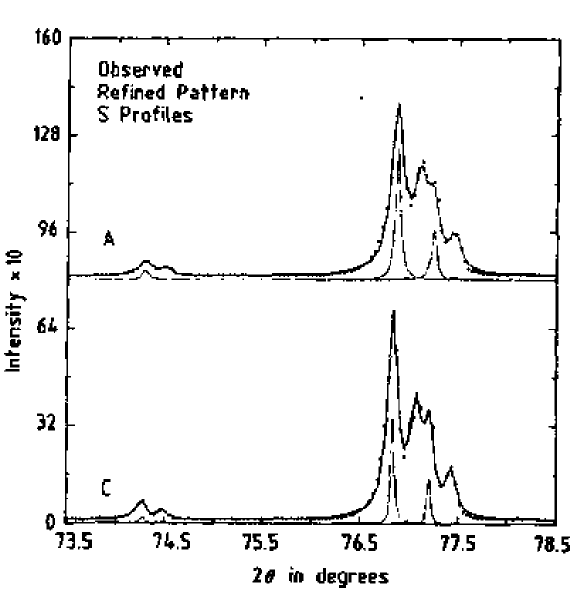


图 4-71　两种氧化铝 Linde A 与 C 的衍射图明显显示宽化，最里边的曲线是退卷积 S 函数。S 值的积分宽度表明 Linde A 的 X 射线晶粒尺寸约为 Linde C 的一半

4.13.8 Rietveld 分析

P 和 S 函数可以相当好地模拟 X 射线衍射线形，在此基础上可以应用 Rietveld 方法进行衍射图－曲线拟合－测定结构－精细修正等步骤。Rietveld 方法中的经验参数，有的要用上面叙述过的 τ 和 ε 替换，有的具有明确的物理意义则被保留下来。所有与峰的非对称性相关的经验参数都归入到仪器函数 P 中，这些参数在精细修正过程中不再变动。

当应变和微晶体尺寸效应都存在时，可假定 S 线形的积分宽度是这两个因素的线性加和，即 $\beta = \beta_\varepsilon + \beta_\tau$。这是因为两个洛伦兹函数的卷积产生另一个洛伦兹函数，即

$$L(\text{strain}) * L(\text{size}) * P = L(\text{combined}) * P \tag{4-96}$$

它表明新卷积线形的全宽值就是简单的分量 β 的和，这里假定卷积的次序与卷积的结果无关。

X 射线中的 Rietveld 方法是由 Young，Mackie 和 von Dreele(1977)以及后来由 Wiles 和 Young(1981)发展起来的，Howard 和 Snyder(1985)对其做了进一步修改，修改后的 Rietveld 方法包括了 P 的退卷积和上面描述过的 S 的模型化。引入一个描述宽化的 S 函数的解析表达式，可以简化线形精细修正过程。这种宽化函数既减少了精化过程中引入的参数数目，又表征并量化了宽化的原因。不过，按这种方式进行程序处理，消耗的时间明显增加。尽管如此，为了避免进行数值卷积，仍然需要有一个解析的可卷积函数，例如 Tomandl 函数。

4.14 晶体结构分析

在促进材料科学不断前进的成果中，有不少新的结果与本章介绍的硬件、软件及应用方法的发展有直接关系。作为本章的结束部分，不妨看一下在晶体结构分析领域中取得的最新的有代表性的应用。这些实例还具体说明了如何应用本章所描述的原理、方法对材料进行分析。

• p. 349 •

例如，最近在对 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 超导体的调制结构进行 X 射线结构测定时，就利用了反常色散法的特点，获得了该材料在吸收边两侧的衍射图(Gao 等，1989)。原子分辨电子显微术非常清晰地显示了这种结构，如 Eibl(1990)提供的图 4-72 所示，它还清楚地显示出调制波导致原来的单胞彼此不再对齐。调制波长是点阵参数的整数倍，形成一个超点阵。对于目前的情况，波长与点阵参数不是倍数关系，这种调制波称为不可约调制或非公度结构。除了扫描透射电子显微镜外，最近 5 年出现了众多新式的可分辨原子的探针，如扫描隧道显微镜及其派生出来的原子力显微镜、摩擦力显微镜、磁力显微镜、静电力显微镜、化学键力显微镜、扫描热显微镜、光学吸收显微镜、扫描离子传导显微镜、扫描声子显微镜等。这些手段目前已形成了现代应用晶体学的研究工具。

4.14.1 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的结构

• p. 350 •

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$是第一个冲破液氮界限的超导材料，众多学者测定了它的晶体结构。作者所在的实验室曾从 40 种均具超导性但成分有差异的样品衍射谱中挑出了它们共有的衍射峰。显微探针分析表明，阳离子的近似比 Y：Ba：Cu＝1：2：3，用 Si 内标校准 XRD 图，用 4.12 节描述的新的指标化程序，提出了近似为 $4\times4\times12Å^3$ 的正交单胞结构。利用 NBS*LATTICE 程序(Mighell 和 Himes，1986)计算了与此正交单胞相关的超单胞与亚单胞。检索晶体数据库进行分析表明，衍射图与 $BaTiO_3$ 及单胞尺寸为 $4\times4\times4Å^3$ 的几个立方钙钛矿相符。此外，还表明该材料中存在一些双重单胞的钙钛矿结构，甚至一个三重单胞钙钛矿结构。如果把 Y，Ba 和 Cu 原子放入三重单胞钙钛矿结构中，Rietveld 精细修正过程收敛的相当好。虽然上述结果不是对该材料最早的结构分析，但却是在见到公开发表其结构分析文章之前完成的。

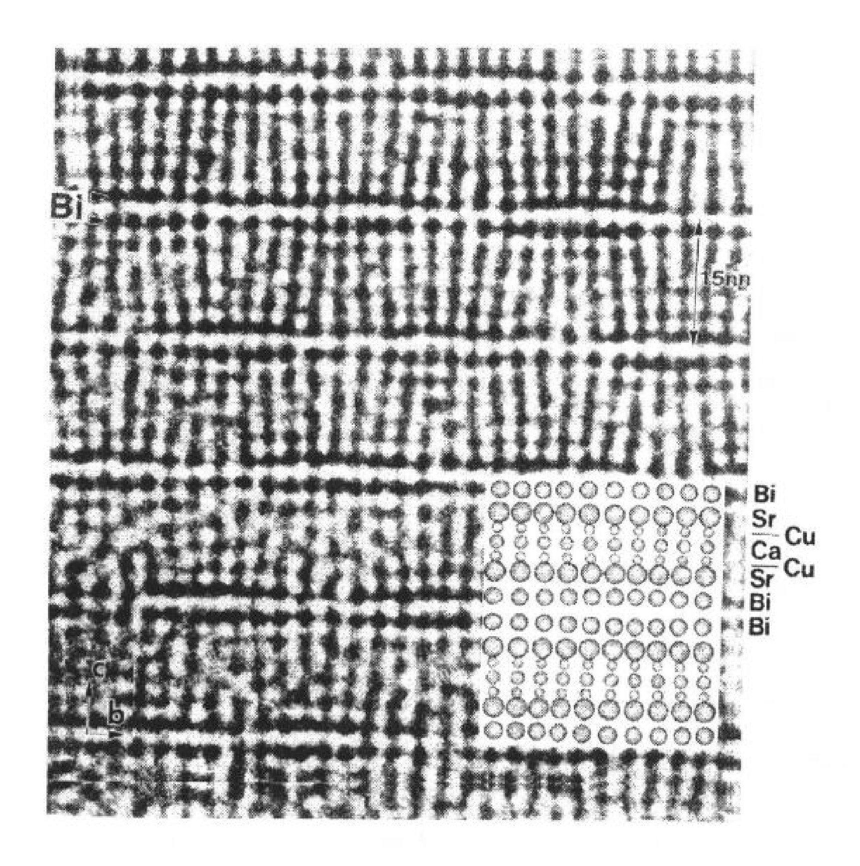


图 4-72　高温超导相 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 调制结构的高分辨像

4.14.2　γ 和 η 过渡氧化铝的结构

在非常重要的陶瓷材料中，有一个经典的结构问题(Zhou 和 Snyder，1991)。在结束本文之前，把它作为一个例子概括一下本文前边已描述过的，目前各材料实验室大都应用的近代衍射手段。过渡氧化铝指的是部分脱水氢氧化铝家族，它不是无水氧化铝(金刚砂)。它们的粉末衍射图呈现漫散的特征，反映其结构的高度无序，但是，衍射图又具相似性，表明所有物相的结构又有某种共性。最无序的是 γ 相和 η 相，它们的催化活性高，具有很高的经济价值，虽经多年研究，结构分析仍遗留不少问题。

4.14.2.1　谱形分析

前面描述过的曲线拟合法及 Rietveld 精细修正法都提供了新的途径，可以用来分析过去难以处理的衍射图。从 γ 相和 η 相衍射图中的各衍射峰可以得到样品宽化函数 S 的退卷积，其结果直接表明存在一个反常现象(Zhou 和 Snyder，1991)。反常宽化表现在两个方面：(1)不同的 *hkl* 峰的宽化不具规则性(甚至包括来自同一族晶面的反射——见图 4-73 的(111)、(222)和(333)反射；(2)形成奇异的峰形，在一个宽化的底峰上，出现锐的顶部峰，它不能用一个简单线形函数很好地拟合。γ 相和 η 相衍射图的差别只是反常程度有所不同。

如果把反常宽化归结为微晶体尺寸效应，或者对不同峰的散射有不同作用的各类亚点阵有序长度效应，则就可从曲线拟合、谱的计算并参考尖晶石结构得到如下的有关 γ 和

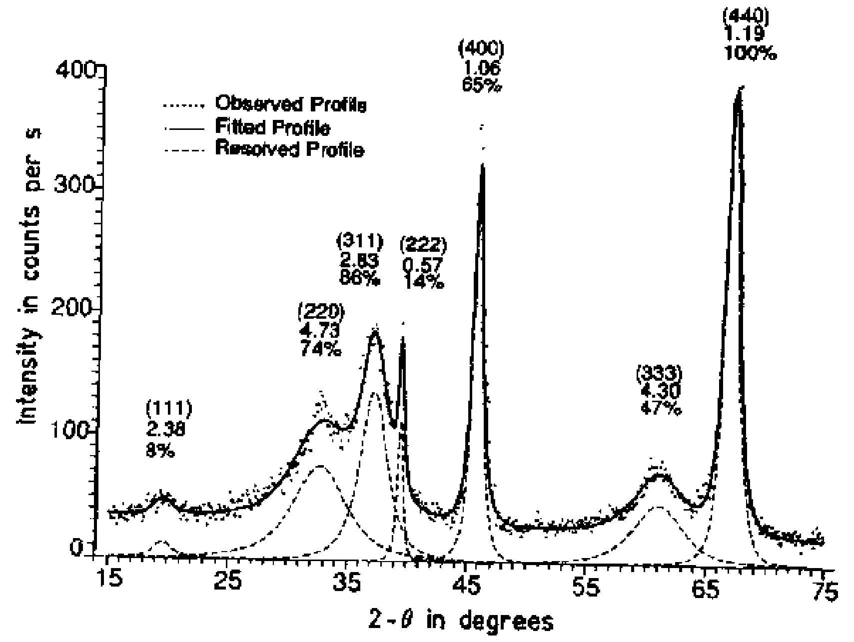


图 4-73 γ 氧化铝 X 射线衍射图的谱线拟合，峰顶上的数字分别是 *hkl*，β 和相对强度

η 相结构的信息。

• p. 351 •

——在 γ 和 η 氧化铝中，氧原子占据的亚点阵有高的有序度，这是因为明锐的(222)反射主要来自氧原子亚点阵的散射。从(222)峰得到的卷积函数 S 的 β 值可估算出氧原子亚点阵的有序畴大小，对 η 氧化铝为 9.8(2)nm，对 γ 氧化铝为 20(1)nm。这些数值与原始拜耳石（三羟铝石）和勃姆石（一水软铝石）的平均微晶体尺寸相当。实际上，η 相的畴尺寸与用电子显微镜观察看到的层片的平均长度相当一致。密堆积的氧原子形成一个骨架，它支撑了原始锥晶形状，说明了羟基化物的赝晶。

——在 η 和 γ 氧化铝中，除了有八面体 Al 外，还有四面体配位 Al 离子，因为只有后者的散射才能给出(220)反射峰。

——在 η 和 γ 氧化铝中，四面体 Al 原子亚点阵是高度无序的，这是因为衍射图中(220)衍射峰非常漫散。从(220)反射的 S 函数的 β 值可估算出四面体 Al 亚点阵有序畴的大小，η 氧化铝的畴尺寸为 1.6(2)nm，γ 氧化铝为 1.9(2)nm。这些尺寸也与用电子显微镜观察加热后的赝晶片时看到的条痕相对应。

过渡氧化铝 X 射线粉末衍射图中经常观察到的这种反常峰形（宽峰顶部锐化）是与尖晶石点阵中不同亚点阵有序畴尺寸有差异密切相关。有序畴尺寸有差异是因为开始时氢氧化物只有八面体 Al 离子和准立方密堆积氧离子，而四面体铝离子是后来进入的，是从羟基化物中脱离出来的，它们很容易因扩散而诱发无序。

4.14.2.2 Rietveld 分析

• p. 352 •

在对粉末衍射图进行 Rietveld 精细修正时，假设峰曲线随衍射角各向同性地变化。当这种假设不再成立时，要用"两步"方法，先把各 S 线形的积分强度当做单晶体的强度来

处理，然后进行常规的晶体结构求解与精细修正处理。与此相对照，把 Rietveld 方法叫做“一步”方法。在过渡氧化铝中，由于衍射图中反射线数目较少，各角度位置处数字化较准，使得其统计精度相当高。因此对其衍射图的处理可采用一个“一步和半步”的折衷办法，即把曲线拟合中得到的 β 按其来源归属为相应的衍射峰，在 Rietveld 精细修正过程中，不再对其修正。除了对这两种氧化铝的 X 射线图做过处理外，还对氘化 γ 和 η 氧化铝收集过中子衍射图，并进行 Rietveld 处理。结构的最后修正是利用传统的傅里叶方法，此时是从已经确定出氧原子位置的结构开始，用迭代法修正模型，计算差分傅里叶图，最终确定出其它原子在结构中的位置。

精细修正结果表明，η 氧化铝中的 Al 离子只占据一个八面体的位置，（在 $Fd3m$ 中的 16d 位置），一个四面体位置(48f)和一个准三面体位置(32e)。准三面体位置上 Al 离子稍微偏离氧平面 0.0162nm，同时又偏离一个八面体位置(16c)向第二个八面体位置(16c)靠近了 0.0958nm 的距离。在 γ 氧化铝中，Al 离子只占据一个八面体位置(16d)，一个四面体位置和一个准八面体位置(32e)。准八面体 Al 离子的位置要离开八面体位置(16c) 0.0373nm，同时离开最近的氧平面 0.0748nm。在 η 氧化铝中，接近纯三配位的 Al 离子和 γ 氧化铝中准八面体 Al 离子常常暴露在晶体表面。正如在差分傅里叶图上求出的那样，相应峰的尺寸表明，这些 Al 离子的浓度为 13%。根据 X 射线测定，并得到透射电子显微镜证实的微晶体尺寸，经简单计算可知，13%的铝离子确实处在这种小晶体的表面上。η 和 γ 氧化铝表面存在强的 Lewis 酸性(电子受主性质)，因而具有催化活性，显然是由表面上的这些 Al 离子引起的。我们看到，应用晶体学的最新发展，为工业上广泛应用的催化材料提供了第一个催化活性的结构模型。

在许多重要的无序材料系统中，都包含各种亚点阵，现在已能够测定其有序化范围，这就为最终了解这些材料的结构及结构与性能的关系展现出令人鼓舞的前景。

4.15 参考文献

Alexander, L., Klug, H. P. (1948), *Anal. Chem. 20*, 886–894.

Apai, G., Hamilton, J. F., Stohr, J., Thompson, A. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43*, 165–169.

Bayya, S. S., Kudesia, R., Snyder, R. L. (1991), *Superconductivity and Its Application*. Vol. 3: Kao, Y. H., Coppens, P., Kwok, H. S. (Eds.). Washington: Am. Phys. Soc., pp. 306–314.

Bearden, J. A. (1967), *Rev. Mod. Phys. 39*, 78.

Bellier, S. P., Doherty, R. D. (1977), *Acta Metallurgica 25*, 521.

Bish, D. L., Howard, S. A. (1988), *J. Appl. Cryst. 21*, 86–91.

Bragg, W. L. (1913), *Proc. Cambridge Phil. Soc. 17*, 43.

Bragg, W. H., Bragg, W. L. (1913), *Proc. Roy. Soc. London 88 A*, 428.

Brindley, G. W. (1945), *Phil. Mag. 36 (7)*, 347.

Brown, A., Edmonds, J. W. (1980), *Adv. in X-ray Anal. 23*, 361.

Buerger, M. (1964), *The Precession Method*. New York: Wiley.

Bunge, H.-J. (1982), *Texture Analysis in Materials Science*. London: Butterworths.

Caglioti, G., Paoletti, A., Ricci, F. P. (1958), *Nuclear Instruments and Methods 3*, 223–226.

Cava, R. J., Hewat, A. W., Hewat, E. A., Batlogg, B., Marezio, M., Rabe, K. M., Krajewski, J. J., Peck, W. F., Rupp, L. W. (1990), *Physica C 165*, 419–433.

Cherukuri, S., Snyder, R. L., Beard, D. (1983), *Adv. X-ray Anal. 26*, 99–105.

Chung, F. H. (1974a), *J. Appl. Cryst. 7*, 519–525.

Chung, F. H. (1974b), *J. Appl. Cryst. 7*, 526–531.

Chung, F. H. (1975), *J. Appl. Cryst. 8*, 17–19.

Clark, G. L., Reynolds, D. H. (1936), *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8*, 36–42.

Cline, J. P., Snyder, R. L. (1983), *Adv. in X-ray Anal. 26*, 111–118.

Cline, J. P., Snyder, R. L. (1985), *Advances in Material Characterization II*: Snyder, R. L., Condrate, R. A., Johnson, P. F. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 131–144.

Cline, J. P., Snyder, R. L. (1987), *Adv. in X-ray Anal. 30*, 447–456.

Coolidge, W. D. (1913), *Phys. Rev. 2*, 409.

Copeland, L. E., Bragg, R. H. (1958), *Anal. Chem. 30*, 196–206.

Cox, D. E., Hastings, J. B., Thomlinson, W., Prewitt, C. T. (1983), *Nucl. Instrum. Methods 208*, 273–278.

Cox, D. E., Hastings, J. B., Cardoso, L. P., Finger, L. W. (1986), *Mat. Sci. Forum 9*, 1.

Cox, D. E., Toby, B. H., Eddy, M. M. (1988), *Aust. J. Phys. 41*, 117–131.

Cromer, D. T., Waber, J. T. (1965), *Acta Cryst. 18*, 104.

Darwin, C. G. (1914), *Phil. Mag. 27*, 315.

Darwin, C. G. (1922), *Phil. Mag. 43*, 800.

Debye, P. (1913), *Ann. der Physik 43*, 49.

Debye, P. (1915), *Ann. der Physik 46*, 809.

Deslattes, R. D., Henins, A. (1973), *Phys. Rev. Lett. 31*, 972.

Delhez, R., de Keijser, Th. H., Mittemeijer, E. J., Langford, J. I. (1988), *Aust. J. Phys. 41*, 213–227.

de Wolff, P. M. (1968), *J. Appl. Cryst. 1*, 108–113.

Dragoo, A. L. (1986), *Powder Diffraction 1*, 294.

Eibl, O. (1990), *Physica C 168*, 215–238.

Ewald, P. P. (1921), *Z. Kristallogr. 56*, 129.

Frevel, L. K. (1987), *Powder Diffraction 2 (4)*, 237–241.

Friedrich, W., Knipping, P., M. v. Laue (1913), *Ann. der Physik 41*, 971.

Gao, Y., Sheu, H. S., Petricek, V., Restori, R., Coppens, P., Darovskikh, A., Phillips, J. C., Sleight, A. W., Subramanian, M. A. (1989), *Science 244*, 62.

Gehringer, R. C., McCarthy, G. J., Garvey, R. G., Smith, D. K. (1983), *Adv. in X-ray Anal. 26*, 119–128.

Geiger, H., Müller W. (1928), *Phys. Z. 29*, 839.

Göbel, H. E. (1982a), *Adv. in X-ray Anal. 24*, 123–138.

Göbel, H. E. (1982b), *Adv. in X-ray Anal. 24*, 315–324.

Göbel, H. E. (1990), *Analytical Techniques for Semiconductor Materials and Characterization*, Vol. 90-11: Kolbesen, B. O., McCaughan, D. V., Vandervorst, W. (Eds.), Pennington, NJ: The Electrochemical Society Inc. pp. 238–260.

Hargittai, I. (1990), *Quasicrystals, Networks, and Molecules of Fivefold Symmetry*. New York: VCH.

Hastings, J. B., Thomlinson, W., Cox, D. E. (1984), *J. Appl. Cryst. 17*, 85–95.

Hart, M. Parrish, W. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 143*, 185–195.

Hepp, A., Baerlocher, Ch. (1988), *Aust. J. Phys. 41*, 229–236.

Hermann, C. (1931), *Z. Kristallogr. 76*, 559.

Hill, R. J., Howard, C. J. (1987), *J. Appl. Cryst. 20*, 467–474.

Howard, S. A., Snyder, R. L. (1983), *Adv. in X-ray Anal. 26*, 73–81.

Howard, S. A., Snyder, R. L. (1985), *Advances in Material Characterization II*: Snyder, R. L., Condrate, R. A., Johnson, P. F. (Eds.). New York: Plenum Press, p. 43–56.

Howard, S. A., Snyder, R. L. (1989), *J. Appl. Cryst. 22*, 238–243.

Huang, T. C., Cohen, P. C., Eaglesham, D. J. (Eds.) (1991), *Advances in Surface and Thin Film Diffraction*. Warrendale: Materials Research Society.

Hubbard, C. R., Snyder, R. L. (1988), *J. Powder Diffraction 3*, 74.

Hubbard, C. R., Evans, E. H., Smith, D. K. (1976), *J. Appl. Cryst. 9*, 169–174.

Hubbard, C. R., Robbins, C. R., Snyder, R. L. (1983), *Adv. X-ray Anal. 26*, 149–157.

Hubbard, C. R., Robbins, C. R., Wong-ng, W. (1987), *Standard Reference Material Silicon 640b*. Avail-

able from National Institute of Science and Technology Office of Standard Reference Materials, Gaithersburg. MD 20899, USA.

Inokuti, Y., Maeda, C., Ito, Y. (1987). *Trans. Iron and Steel Inst. of Japan 27*, 139, 302.

International Centre for Diffraction Data – JCPDS, 1601 Park Lane, Swarthmore, PA 19081.

International Tables for Crystallography (1983), Vol. A: *Space-Group Symmetry*: Hahn, T. (Ed.). Dordrecht: D. Reidel.

Jacob, C. W., Warren, B. E. (1937), *J. Chem. Soc. 59*, 2588.

Johnson, G. G., Vand, V. (1967), *Ind. Eng. Chem. 59*, 19–31.

Jones, F. W. (1938), *Proc. R. Soc. London Ser. A 166*, 16–43.

Karlak, F., Burnett, D. S. (1966), *Anal. Chem. 38*, 1741–1745.

Khattak, C. P., Cox, D. E. (1977), *J. Appl. Cryst. 10*, 405–411.

Kinney, J. H., Stock, S. R., Nichols, M. C., Bonse, U., Breunig, T. M., Saroyan, R. A., Nusshardt, R., Johnson, Q. C., Busch, F., Antolovich, S. D. (1990), *J. Mat. Res. 5 (5)*, 1123–1129.

Klug, H. P., Alexander, L. E. (1974), *X-ray Diffraction Procedures*, 2nd ed. New York: John Wiley and Sons.

Kossel, W. (1936), *Ann. der Physik 27*, 694.

Ladell, J., Zagofsky, A., Pearlman, S. (1970), *J. Appl. Cryst. 8*, 499–506.

Langford, J. I. (1978), *J. Appl. Cryst. 11*, 10–14.

Langford, J. I., Delhez, R., de Keijser, Th. H., Mittemeijer, E. J. (1988), *Aust. J. Phys. 41*, 173–187.

Lawton, S. L., Jacobson, R. A. (1965), *The Reduced Cell and Its Crystallographic Applications*, U.S.A.E.C., *Ames Laboratory Report IS-1141*. Ames, IA: Iowa State University.

LeGalley, D. P. (1935), *Rev. Sci. Instr. 6*, 279.

Lengeler, B. (1990a), Adv. Mater. *2*, 123–131.

Lengeler, B. (1990b), *Photoemission and Absorption Spectroscopy*: Campana, M., Rosci, R. (Eds.). New York: North Holland, p. 157–202.

Lennox, D. H. (1957), *Anal. Chem. 29*, 767–772.

Leroux, J., Lennox, D. H., Kay, K. (1953), *Anal. Chem. 25*, 740–748.

Lim, G., Parrish, W., Ortiz, C., Bellotto, M., Hart, M. (1987), *J. Mater. Res. 2*, 471.

Louër, D. Louër, M. (1972), *J. Appl. Cryst. 5*, 271–275.

Mallory, C. L., Snyder, R. L. (1979). *Adv. X-Ray Anal. 22*, 121–132.

Mallory, C. L., Snyder, R. L. (1980), in: *Accuracy in Powder Diffraction, National Bureau of Standards Special Publication 567*. Gaithersburg: Nat. Bur. Stand., p. 93.

Malmros, G., Thomas, J. O. (1977), *J. Appl. Cryst. 10*, 7–11.

Mauguin, C. (1931), *Z. Kristallogr. 76*, 542.

Mighell, A. D. (1976), *J. Appl. Cryst. 9*, 491–498.

Mighell, A. D., Himes, V. L. (1986), *Acta Cryst. A 42*, 101–105.

Navias, A. L. (1925), *J. Amer. Ceram. Soc. 8*, 296–302.

Newsam, J. M., Yang, C. Z., King, H. E. J., Jones, R. H., Xie, D. (1991), *J. Phys. Chem. Solids*, in press.

O'Connor, B. H., Raven, M. D. (1988), *J. Powder Diffraction 3*, 2–6.

Parrish, W., Gordo, S. (1945), *Am. Mineral. 30 (5-6)*, 326.

Parrish, W., Huang, T. C., Ayers, G. L. (1976), *Am. Cryst. Assoc. Monograph 12*, 55–73.

Parrish, W., Hart, M., Huang, T. C. (1986), *J. Appl. Cryst. 20*, 79–83.

Patterson, A. L. (1935), *Z. Kristallogr. A 90*, 517.

Rietveld, H. M. (1969), *J. Appl. Cryst. 2*, 65–71.

Rodriguez, M. A., Matheis, D. P., Bayya, S. S., Simmins, J. J., Snyder, R. L., Cox, D. E. (1990), *J. Mater. Res. 5 (9)*, 1799–1801.

Sabine, T. M. (1977), *J. Appl. Cryst., 10*, 277–280.

Savitzky, A., Golay, M. (1964), *Anal. Chem. 36 (8)*, 1627–1639.

Scherrer, P. (1918), *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 98–100.

Schönflies, A. (1891), *Krystallsysteme und Krystallstruktur*. Leipzig.

Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., Cahn, J. W. (1984), *Phys. Rev. Let. 53*, 1951.

Shirley, R. (1980), in: *Accuracy in Powder Diffraction, National Bureau of Standards Special Publication 567*. Gaithersburg: Nat. Bur. Stand., pp. 361–382.

Smith, D. K., Nichols, M. C., Zolensky, M. E. (1982), *POWD10. A FORTRAN IV program for calculating X-ray powder diffraction patterns – version 10*. University Park, Pa: The Pennsylvania State University.

Smith, D. K., Johnson, Jr., G. G., Scheible, A., Wims, A. M., Johnson, J. L., Ullmann, G. (1987), *Powder Diffraction 2*, 73–77.

Smith, D. K., Johnson, Jr., G. G., Wims, A. M. (1988), *Aust. J. Phys. 41*, 311–321.

Smith, G. S., Snyder, R. L. (1979), *J. Appl. Cryst. 12*, 60–65.

Smith, G. S., Johnson, Q. C., Cox, D. E., Snyder, R. L., Smith, D. K., Zalkin, A. (1987), *Adv. in X-Ray Anal. 30*, 383–388.

Smith, G. S., Johnson, Q. C., Smith, D. K., Cox, D. E., Snyder, R. L., Zhou, R. S., Zalkin, A. (1988), *Solid State Commun. 67*, 491–494.

Smith, S. T., Snyder, R. L., Brownell, W. E. (1979a), *Adv. X-ray Anal. 22*, 77–88.

Smith, S. T., Snyder, R. L., Brownell, W. E. (1979b), *Adv. X-ray Anal. 22*, 181–191.

Snyder, R. L. (1981), *Adv. X-ray Anal. 24*, 83–90.

Snyder, R. L. (1983a), *Advances in Material Characterization*, Rossington, D. R., Condrate, R. A., Snyder, R. L. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 449–464.

Snyder, R. L. (1983b), *Adv. X-ray Anal. 26*, 1–11.

Snyder, R. L. (1991a), *The Use of Reference Intensity Ratios in Quantitative Analysis, X-ray and Neutron Structure Analysis in Materials Science II*, in press.

Snyder, R. L. (1991b), *Applied Crystallography in Advanced Ceramics, EPDIC1 Proceedings of the First European Powder Diffraction Conference*: Delhez, R., Mittermeijer, E. J. (Eds.), Zürich: Trans

Tech Publications.
Snyder, R. L. (1992), *Profile Analysis*, in: *Rietveld Analysis:* Young, R. A. (Ed.), in press.
Snyder, R. L., Bish, D. (1989), *Modern Powder Diffraction: Reviews in Mineralogy*, Vol. 20: Bish, D. L., Post, J. E. (Eds.). Washington, DC: Mineralogical Society of America, pp. 101–145.
Snyder, R. L., Carr, W. L. (1974), *Interfaces of Glass and Ceramics:* Frechette, V. D. (Ed.). New York: Plenum, pp. 85–99.
Snyder, R. L., Hubbard, C. R. (1984), *NBS*QUANT84: A System for Quantitative Analysis by Automated X-ray Powder Diffraction, NBS Special Publication.*
Snyder, R. L., Hubbard, C. R., Panagiotopoulos, N. C. (1981a), *AUTO: A Real Time Diffractometer Control System.* Gaithersburg: U.S. National Bureau of Standards, NBSIR 81-2229.
Snyder, R. L., Hubbard, C. R., Panagiotopoulos, N. C. (1981b), *Adv. X-ray Anal. 25*, 245–260.
Snyder, R. L., Rodriguez, M. A., Chen, B. J., Göbel, H. E., Zorn, G., Seebacher, F. B. (1992), *Adv. X-ray Anal.*, in press.
Steurer, W. (1990), *Z. Kristallogr. 190*, 179.
Tanner, B. K. (1976), *X-ray Diffraction Topography*. Oxford: Pergamon Press.
Taupin, D. (1973a), *J. Appl. Cryst. 6*, 266–273.
Taupin, D. (1973b), *J. Appl. Cryst. 6*, 380–385.
Teo, B. K. (1986), *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Heidelberg: Springer-Verlag.
Teo, B. K., Lee, P. A., Simons, A. L. Eisenberger, P., Kincaid, B. M. (1977), *J. Am. Chem. Soc. 99*, 3854–3857.
Thomson, J. J. (1906), *Conduction of Electricity through Gases*, 2nd ed. London: Cambridge University Press.
Visser, J. W. (1969), *J. Appl. Cryst. 2*, 89–95.
Visser, J. W., de Wolff, P. M. (1964), "Absolute Intensities". *Report 641.109*. Delft, Netherlands: Technisch Physischer Dienst.
Waller, I. (1928), *Z. Phys. 51*, 213.
Warren, B. E. (1969), *X-ray Diffraction*. Reading, MA: Addison-Wesley.
Warren, B. E., Averbach, B. L. (1950), *J. Appl. Phys. 21*, 595.
Warren, B. E., Gingrich, N. S. (1934), *Phys. Rev. 46*, 368.
Werner, P.-E. (1964), *Z. Kristallogr. 120*, 375–387.
Wiles, D. B., Young, R. A. (1981), *J. Appl. Cryst. 14*, 149–151.
Williamson, G. K., Hall, W. H. (1953), *Acta Metall 1*, 22–31.
Wright, A. (1992), "Neutron and X-ray Amorphology": *Analytical Techniques in Glass Science*, El-Bayoumi, O. H., Simmons, C. J. (Eds.). Columbus, OH: Amer. Ceram. Soc.
Young, R. A., Wiles, D. B. (1982), *J. Appl. Cryst. 15*, 430–438.
Young, R. A., Mackie, P. E., VonDreele, R. B. (1977), *J. Appl. Cryst. 10*, 262–269.
Zachariasen, W. H. (1945), *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*. New York: Dover Publications, Inc.
Zhao, J., Ramanathan, M., Montano, P. A., Shenoy, G. K., Schulze, W. (1989), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 143*, 151–156.
Zhang, Z., Ye, H. Q., Kuo, K. H. (1985), *Philos. Mag. A 52*, L49.
Zhou, R. S., Snyder, R. L. (1991), *Acta Cryst. B47*, 617–636.
Zorn, G. (1991), *Programs DIFF and SHOW.* München: Siemens, Private communication.
Zorn, G., Wersing, W., Göbel, H. E. (1985), *Japanese J. of Appl. Phys. 24 (2)*, 721–723.
Zorn, G., Hellstern, W., Göbel, H., Schultz, L. (1987), *Adv. X-ray Anal. 30*, 483–491.

一般阅读资料

For more tutorial information on X-ray diffraction and applications:

Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-ray Diffraction*, 4th ed. Reading, MA: Addison-Wesley.

This is an excellent introductory treatment fully covering the fundamentals of X-ray diffraction.

For more depth on any particular topic and a good historical literature review:

Klug, H. P., Alexander, L. E. (1974), *X-ray Diffraction Procedures*, 2nd ed. New York: Wiley and Sons.

This book gives a comprehensive development of all of the methods of powder diffraction with a complete literature survey up through the early 1970's.

For a modern treatment of the techniques of applied crystallography:

Bish, D. L., Post, J. E. (Eds.) (1989). *Reviews in Mineralogy*, Vol. 20, *Modern Powder Diffraction*. Washington, DC: Mineralogical Society of America.

This is an excellent, fully up-to-date treatment of current applications of powder diffraction. It compliments the first two books listed in that they do not cover the modern applications of X-ray diffraction which this article concentrated on.

For an introduction to single crystal techniques:

Stout, G. H., Jensen, L. H. (1968), *X-ray Structure Determination*. New York: The Macmillan Co.

This is an excellent introduction to single crystal structure analysis techniques.

The "bible" of space group theory is:

Hahn, T. (Ed.) (1983), *International Tables for Crystallography*, Vol. A: *Space-Group Symmetry*. Dordrecht, Holland: D. Reidel.

An excellent introduction to classical crystallography is:

Phillips, F. C. (1963), *An Introduction to Crystallography*, 3rd ed. New York: Wiley.

A good review of the new area of quasi-crystals may

be found in:

Hargittai, I. (Ed.) (1990). *Quasicrystals, Networks, and Molecules of Fivefold Symmetry.*

A good presentation of EXAFS techniques may be found in:

Teo, B. K. (1986). *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis.* Heidelberg: Springer-Verlag.

5 光学显微术

Rainer Telle and Günter Petzow
Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft,
Pulvermetallurgisches Laboratorium, Stuttgart, Federal Republic of Germany
(吴昌衡 译)

目录

符号与缩语表

a, b, c 晶系轴
A 振幅
A_i i 波振幅

A_n	数值孔径
A_0	参考媒质中入射光束的振幅
c	真空光速
d	厚度,线距离
$\boldsymbol{D}$	电介质位移
D	准弹性力系数
e	电子电荷
e_g	d 电子轨道
$\boldsymbol{E}$	电场强度
$\boldsymbol{E}_0$	电场振幅
$\boldsymbol{E}_y$	电场振幅的 y 分量
$\boldsymbol{H}$	磁场强度
$\boldsymbol{H}_0$	磁场振幅
I	强度
I^A	检偏振器平面强度
I_i, I_r	入射和反射光束的强度
I_0	光束在空气中的强度
$I_{1,2}$	1,2 分量的强度
I_{res}	合强度
I_{max}	最大强度
I_{min}	最小强度
k	阿贝分辨方程常数
k	吸收系数
k_0	参考媒质的吸收系数
$\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2$	波矢量
$\boldsymbol{k}^A, \boldsymbol{k}_1^A, \boldsymbol{k}_2^A$	检偏振器平面的波矢量
K	折射能
K_i	i 元素的折射能
l	伸长的特征
m	计数参数=0,1,2,3,……
m	质量
m_i	特定元素的质量百分数
M	Mallard 常数
n	折射率
n', n''	参考媒质 1 和 2 的折射率
n_0	参考媒质(空气)的折射率
n_i	传播入射光束的媒质的折射率
$n_{i,1,2,3}$	光率体的一些主折射率

n_1　光率体的最小主折射率

n_2　光率体的居中主折射率

n_3　光率体的最大主折射率

n_c　补偿器的折射率

n_e　非常光束的折射率

n_o　寻常光束的折射率

n_s　样品的折射率

n_{refr}　折射媒质的折射率

n_X　光率体的最小主折射率

n_Y　光率体的居中主折射率，光轴法线

n_Z　光率体的最大主折射率

n_α　光率体的最小主折射率

$n_{\alpha'}$　光率体任意截面的最小折射率

n_β　光率体的居中主折射率，光轴法线

$n_{\beta'}$　光率体任意截面的居中折射率

n_γ　光率体的最大主折射率

$n_{\gamma'}$　光率体任意截面的最大折射率

n_θ　与孔径角有关的等色线数

$\mathbf{n}$　不透明物质的复折射率

$\mathbf{n}_{ij}$　复光率体的分量

N　单位体积原子数

N_i　特定元素的原子数

$\boldsymbol{P}$　电介质极化张量

r　代表 $2V_{red}$

R　反射率

R', R''　样品与参考媒质 n', n'' 接触的反射率

R_i　特定元素洛伦兹-洛伦茨方程的离子致折射本领

s_{refl}　反射光束方向

s_i　入射光束方向

$s_{1,2}$　方向

t, t_i　时间

t_{2g}　d-电子轨道

T　振动速度

v　相速度，传播速度

v　代表 $2V_{violet}$

v_e　非常光束速度

v_o　寻常光束速度

v_{refr}　折射光束速度

V	晶胞体积
V	等分线的半角
V_{obs}	等分线的观测半角
V_X, V_Z	沿着主 X 轴，例如光率体的 Z 轴的等分线的半角
x	距离坐标
$x_{i,1,2,3}$	坐标系的主轴
χ, η, ε	复坐标系的主轴
X, Y, Z	光率体的主轴
Δz	焦深
Z	波阻率
$2V$	等分线的角，光轴角，光轴之间的角
$2V_{red}, 2V_{violet}$	红色，例如紫色锐角等分线的角
$2V_X, 2V_Z$	沿着光率体的主 X 轴和 Z 轴的等分线的角
α	光率体的最小折射率
β	光率体的居中折射率
γ	光率体的最大折射率
Γ	程差
Γ_i	差分干涉-衬度照明入射光束程差
Γ_n	由于不同折射率造成反射光束程差
Γ_{refl}	由于再入 Nomarsky 棱镜造成反射光束程差
Γ_{top}	由于形貌效应造成反射光束程差
Γ_{total}	总程差
Γ_θ	与孔径角有关的程差
δ	相差
Δ	主双折射，双折射
Δ'	光率体任意截面的部分双折射
Δ_θ	与角有关的双折射
ϵ	介电常数
$\boldsymbol{\varepsilon}$	介电常数张量
ε_{ij}	ε 的分量
ε_0	比介电常数
θ	孔径角
χ	吸收指数
λ	波长
λ_0	参考媒质中入射光束的波长
μ	磁导率
μ_0	比磁导率
ν	频率

ξ	洛伦兹-洛伦茨方程中与频率有关的因子
ρ	密度
τ	透射比
φ	角
φ_i	入射角
φ_{ic}	临界入射角,Brewster 角
φ_{refl}	反射角
φ_{refr}	折射角
φ_{tot}	全反射角
ω	角频率
ω_0	本征频率
$\wedge$	角符号
EDX	能量色散 X 射线分析
EELS	电子能量损失谱
SEM	扫描电子显微术
STEM	扫描透射电子显微术
TEM	透射电子显微术
WDX	波长色散 X 射线分析

5.1 引　　言

光学显微术通常区分为两个独立的应用领域：使用反射光束和透射光束的显微术。材料科学金相实验室的主要设备还是入射光显微镜，它也被用来作透明材料，例如高级陶瓷或陶瓷-金属复合材料的品质鉴定。另一方面，地球科学常规进行的矿物和岩石的检验则使用透射光学显微术，只有高度专业化的矿物地质学家在显微术方面确实践经验丰富的才用反射光束。而且，透射显微术广泛用于玻璃、传统陶瓷和聚合物。

本章的目标在于指出，使用反射和透射光束的光学显微术对供物质的物理、化学和微观结构性质的定量及品质鉴定两者都是有效的方法。与电子显微术相比，在常规操作中光学显微镜容易掌握，通常不需要任何特殊训练的人员。此外，它们费用都低，在设备和适用范围方面有很多可变因子。表 5-1 展示光学显微镜与电子显微镜相比的一些典型的性能、优点和缺点。

光学显微术的一些基本概念是根据 Snellius(1591—1662)，Huygens(1692—1695)，Newton(1643—1727)，Fresnel(1788—1827)，Foucault(1819—1868)和其他人提出的光的传播的更多几何关系。电磁波与物质相互作用的更实际理解是根据波动力学理论达到的(Maxwell，1831—1879)，而量子力学(1915—1930：Planck，Bohr，Schrödinger，Heisenberg)得出光和它与物质相互作用的原子学和统计学的模型，对某些光学效应，例如光的吸收与发射的叙述是很有价值的。

Abbe，Schott 和 Zeiss 制造出一些高级表面性能和各种折射率的特殊玻璃，使生产第一台装上聚光透镜和一些光学附件的透射光偏振显微镜成为可能。1878 年 Martens 被认为可能是第一位认识到显微组织分析在金属科学中的重要性的科学家，在同一年 LeChatelier 建造了第一台倒立的反射光束显微镜。1905 年 Tammann 创立了金相学，作为一种图形的科学，在 1910 年 Berek 研究出反射光学的定量理论，并从 Zeiss 厂买到他的"矿石显微镜"，然而不透明物质的测定和反射光学的物理现象的理解方面的重大突破却是 1910—1930 年由一些矿物学家实现的。

5.2 光与固体物质的相互作用

尽管实际上固体物质是由不同的原子三维排列组成的，因而是一种微观不连续结构，但在与光的相互作用上看作一个连续体效应来处理仍能获得成功。由于事实上原子之间的距离比可见光的波长要小三个数量级，可见光的波长范围大约在 400nm(紫色)和 760nm(红色)之间(相当于频率在 7.5×10^{14} 和 $3.7\times10^{14}s^{-1}$ 之间)，而晶体的晶格常数约在 0.15－2nm 之间变化。因此在变换物质的不连续描述时，就想到波长比较短的像电子辐照或 X 射线之类的探针，可能用来鉴定晶体结构。这些方法在本卷的别处叙述。

非晶或者晶化的固体物质的光学性质是由于相互作用的光的变态所造成的。如果光穿过透明物质，传播速度和振动模式就会受体积效应所影响；如果光被不透明物质反射，传播速度和振动模式就会受表面效应所影响；或者，如果光在不同光学特性的媒质的过渡

层被折射，就会受分界面效应所影响。所有这些相互作用都取决于波长和以电磁波的电能级为基准的媒质的电介质极化。

• p. 363 •

表 5-1 显微方法的比较

判据	光学显微术		电子显微术	
	反射光束	透射光束	扫描电子显术	透射电子显微术
最大放大率	2000×	2000×	50 000×	>300 000×
样品尺寸	0.01 − 10cm²	0.01 − 10cm²	10^{-4} − 10cm²	2 · 3×10^{-3}cm²
提供有关下列方面的信息：				
组构	有限的	定量的	有限的	不多例如相干性
相鉴定	有限的	优良：光学常数	有限的：原子序数衬比	用衍射很优越
相成分	一点也没有	有限：光学常数	多数有能量色散 X 射线分析和波长色散 X 射线分析	多数有扫描透射电子显微术电子能量损失谱
晶体结构	不多	晶系	一点也没有	空间群
晶体生长	有限	许多：成核、成分变化等等	不多	许多：成核、沉淀等等
晶粒间界	不多	有限	有限	原子结构
内应力	无	定量应力分析	无	定量应力分析
样品制备	容易	中等	容易	困难
供常规使用	是	是	是	不是
要求固定人员操作	决不	决不	技术员	科学家、技术员
价格[美元]	10 000. − −50 000. −	3 500. − 50 000. −	25 000. − −200 000. −	>>150 000. −

5.2.1 光的物理性质

• p. 364 •

光是原子外壳层能级之间的，键合电子激发跃迁的自发能量变化、发射或吸收的辐射能的一种形态。在麦克斯韦电磁理论中，认为光是叠加的振荡电磁场承载着能量以连续波的形态通过空间。它的行为可用麦克斯韦方程恰当地描述。按照量子理论，能量是以单一束所谓光子不连续地输送的。因为在光学显微术所观察到的光与物质的相互作用效应，在特性上像波，所以将用波动力学来阐明。

电磁波是横波，因而电矢量 $\boldsymbol{E}$，也称之为电场强度、垂直于磁矢量 $\boldsymbol{H}$(磁场强度)振荡，也垂直于传播方向 x。这样一来两个矢量的大小变化同时达到最大和最小。对于"正常"光来说，例如，太阳、蜡烛或灯泡发射的光，当振动方位角是任意的时候，振荡平面不是固定的。使矢量在规定方位角振动的器件称为起偏振器。各矢量呈现恒定的振荡平面的光称为线性偏振或平面偏振光(图 5-1)，并具有波长 λ 为

$$\lambda = 2\pi v/\omega \tag{5-1}$$

式中，v 是相速度；ω 是角频率。$\boldsymbol{H}$ 的振荡平面通称为偏振平面，$\boldsymbol{E}$ 的振动平面则称为振动平面。无论何时，两个平面分别由矢量 $\boldsymbol{H}_0$ 和 $\boldsymbol{k}$ 或 $\boldsymbol{E}_0$ 和 $\boldsymbol{k}$ 确定，$\boldsymbol{H}_0$ 和 $\boldsymbol{E}_0$ 是复矢量（场振幅），$\boldsymbol{k}$ 是波矢量。于是光源可以被称作一个谐振子引起电和磁矢量随时间和空间作周期（正弦式的）变化。

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 e^{i(kx-\omega t)} = \boldsymbol{E}_0 e^{i\omega(x/v-t)};$$

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 e^{i(kx-\omega t)} \qquad (5\text{-}2)$$

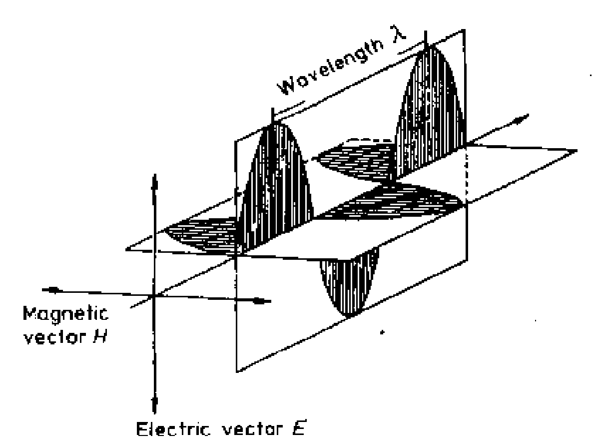


图 5-1 平面偏振光的振动和传播

式中，x 是实际坐标；v 是相传播速度。于是 $(x/v-t)$ 项确定在给定点 x 给定时间 t 的振荡状态。这相当于周期电介质位移

$$\boldsymbol{D}_{(\omega,t)} = \varepsilon_{(\omega,t)}\varepsilon_0 \boldsymbol{E}_{(\omega,t)} \qquad (5\text{-}3)$$

式中 ε 是媒质的介电常数，ε_0 是真空介电常数。

对于

$$\boldsymbol{H} = \varepsilon\varepsilon_0 v \boldsymbol{E} \text{ 和 } \boldsymbol{E} = \mu\mu_0 v \boldsymbol{H} \qquad (5\text{-}4)$$

式中 μ 表示磁导率，则电磁波的传播速度，即相位移速率，由下式给出：

$$v = (\varepsilon\varepsilon_0\mu\mu_0)^{-1/2} \qquad (5\text{-}5)$$

因为在真空 ε 和 μ 两者均等于 1，故光在真空中的速度 c 可以用下式计算：

$$c = (\varepsilon_0\mu_0)^{-1/2} = 2.997925 \pm 0.0000011 \times 10^8 (\mathrm{m/s}) \qquad (5\text{-}6)$$

相反地，(5-5)式指出电磁波在物质中的速度比在真空的小一些，因为当 $\mu \approx 1$ 时，对于所有非磁性媒质来说，可以用下列方程式获得极近似值：

$$v = c/\varepsilon^{-1/2} \qquad (5\text{-}7)$$

这是通常所说的纯光学量度 v 和 c 与电量度 ε 之间的麦克斯韦关系式证明，光学效应能够用电磁理论来描述。然而，那个关系式是不可能普遍化的，因为光波的相速度因它们的频率 ν 而定，这意味着 ε 也是 ν 的函数。这个变化过程叫做色散，其解释只能是兼顾麦克斯韦连续理论和原子学的近似法之间的关系。c/v 比是物质的一个重要特征光学常数，并定义为折射率 n

$$n = \frac{c}{v} \text{ 或更准确地 } n_{(\nu)} = \frac{c}{v_{(\nu)}} \qquad (5\text{-}8)$$

(5-5)式和(5-8)式推出，材料的折射率与电磁波相互作用既是其电磁性能和化学成分的函数，又是那个特定波的频率的函数。就 n 的一些测量方法来说，从化学成分和它的对称关系来计算 n 的某些近似法在 5.3 节介绍。

5.2.2 光的传播和干涉的几何学

"正常"光波不是正弦式的，不是由单波长组成的（而是许多波长的混合物，即"白"光），也不是平面偏振的。至今相干性，干涉和吸收的推导仍以清晰波长（单色光）的理想式的平面偏振波为根据（图 5-1）。在讨论波传播几何学中，波阵面概念似乎更合适，为此主

要用来说明反射和折射。因为波有规律和反复地振动，波的一些特定点在空间和时间两者处于类似的位置而被认为是同相位。正弦波都是同相位，例如，恰好在那一瞬间波峰和波谷都处在同一真实的或相对的位置。波阵面定义为贯穿等态，即等相位的全部点的表面。因而波阵面包围波产生的中心（球形波阵面）。波源是否为点状和无限远，或换句话说，是

平行传播的两个波之间的相互作用可用无扰动叠加定律来描述，它分别包含空间 x_i 或时间 t_i 所有共同点的特定波的场矢量简单相加。或(5-9)式和(5-10)式之和得到电场矢量 $\boldsymbol{E}_y$：

$$\boldsymbol{E}_y = \boldsymbol{E}_y^{(1)} + \boldsymbol{E}_y^{(2)} \tag{5-15}$$

于是具有相同 ν 或 λ 的波的合成强度 I_{res} 为

$$I_{res} = \frac{Z}{2}\left[\boldsymbol{E}_0^{(1)^2} + \boldsymbol{E}_0^{(2)^2} + 2\boldsymbol{E}_0^{(1)}\boldsymbol{E}_0^{(2)} \cdot \cos 2\pi\left(\frac{x_2 - x_1}{\lambda} + \delta_2 - \delta_1\right)\right] \tag{5-16}$$

式中，Z 是媒质的波阻率，并用 $Z=\sqrt{\mu/\varepsilon}$ 给出。因此，初始波的强度 I_1 和 I_2 不能简单地相加，除非

$$2\boldsymbol{E}_0^{(1)}\boldsymbol{E}_0^{(2)}\cos 2\pi\left(\frac{x_2 - x_1}{\lambda} + \delta_2 - \delta_1\right) = 0 \tag{5-17}$$

• p. 367 •

所有其它情况，即所有与强度相加性不一致，都叫做干涉。(5-17)式项被命名为干涉项。因为 $\cos 2\pi n=1$，在

$$\left(\frac{x_2 - x_1}{\lambda} + \delta_2 - \delta_1\right) = n \text{ 和 } n = \cdots -2, -1, 0, 1, 2\cdots \tag{5-18}$$

时达到最大强度，(5-16)式给出

$$I_{max} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \tag{5-19}$$

其中一些特定波峰或波谷重合就产生相长干涉，$I_{max}>I_1+I_2$。
由于

$$\left(\frac{x_2 - x_1}{\lambda} + \delta_2 - \delta_1\right) = n + \frac{1}{2}; \; n = 0, 1, 2\cdots \tag{5-20}$$

当 $\cos\pi(m+\frac{1}{2})=-1$ 时，波峰与波谷重合的合成强度

$$I_{min} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 I_2} \tag{5-21}$$

(相消干涉，$I_{min}<I_1+I_2$)。

在特殊情况下，当 $I_1=I_2$ 时(即 $\boldsymbol{E}_0^{(1)}=\boldsymbol{E}_0^{(2)}$)，(5-20)式和(5-21)式分别得出了 $I_{max}=4I_1$ 和 $I_{min}=0$。因为根据能量守恒法强度不会简单地被熄灭，在空间和时间中每个具有 $I_{max}>I_1+I_2$ 的点，都相应地有另一个具有 $I_{min}<I_1+I_2$ 的点。所以干涉可以被定义为能量空间重新分布。

当然，如果在观察持续过程中消光保持在不变的位置，则就能观察到强度局部消光。这与 $\delta_2-\delta_1$ 不随时间变化的情况相当，即光沿着各条线振荡是同相位的，或具有恒定相差产生有规则的，周期的干涉。呈现这种状态的波认为是相干的。只有相干的波能够导致干涉。对于所有其它情况来说——在正常状态的大多数情况下干涉是存在的——(5-16)式必须对 $\delta_2-\delta_1$ 的所有数值求平均值，给出(5-17)式，从而给出特定强度的相加性。准相干光是能够产生的，例如，用衍射光栅、来自薄膜的反射和折射、用微波激射器和激光器均能产生准相干光。又如，通过偏振显微镜的光穿过晶体传播在上起偏振器就变成准相干光，它在各个分量中已产生一定的相差。因而干涉效应，例如消光和颜色条纹都变成看得

见的，白光一般是不相干的，因为它即使是平面偏振的，也完全无规地和非调谐地振荡。然而，如果它分解成为接近单色的组元在同一方向传播，就能产生干涉。

5.2.3 固体物质的光学性质

• p. 368 •

物质可分为两类具有根本上不同的光学特性：第一类据说是光学各向同性的，并呈现光学性质不随方向变化。这意思是说光波在所有方向以相等的速度透射。各向同性的性质是由于原子或分子在主方向以同一周期统计均匀或三维排列造成的。呈现这样性质的材料有气体（包括真空）、均匀液体、非晶物质（玻璃）和立方结构晶体。第二类据说是各向异性的。由于择优点阵点方向的物理和化学性质有规则的变化，光速度和偏振模式也随透射方向改变而变。晶化成不同于立方结构的所有材料就是一个例子。施加外应力也能把光学各向异性的变化过程引入到非晶或立方物质中。因压力或张力的弹性响应引起原子单向位移（应变），从而光学性质也变成与方向有关（应力诱生的双反射）。在电和磁场影响下可观察到同样的效应（Kerr 效应，Cotton 效应）。

在随后一些节中，要讨论一些与各向同性和各向异性有关的光学效应。光在两个媒质中传播的几何解释是根据惠更斯原理，该原理指出任何一个被波能量碰撞而激发的点或粒子就变成一个新的能量点源。这在数学上相当于 Fermat 原理，它阐明光沿着一条需要时间最短的路线传播。下面论述的光学效应是反射，即光与一个光学分界面的相互作用，忽略媒质的穿透度形成的分界面；折射，它涉及通过光学分界面和穿透媒质时光的传播方向弯曲；吸收，它牵涉到光的能量转化为其它类型的能量。

5.2.3.1 反射

根据反射的基本定律，以反射表面法线为基准测量的入射和反射角是相等的，并同入射平面在同一平面上（图 5-3）。有公共波阵面的入射光波产生反射波的点源也有公共波阵面。

在精抛光平表面情况下可获得单向反射（表面不平整度≪波长），而粗糙表面则呈现漫反射，像所有的坡和脊都充当不同的镜平面（表面不平整度≥波长）。反射光束的强度和波长取决于表面的本性和反射媒质的光学性质。如果材料对某些波长或多或少是不透明的（选择吸收）就出现复杂情况。此外，透明和不透明物质的金属与非金属光泽之间存在所有的层次。通常，具有不定域电子的材料（导电体或半导体）是不透明的，并呈现很好的反射率，而具有以离子或共价特征为主的材料是透明的，但有时是有色的。这一事实是由于流动电子会吸收任何波长，而键合电子只与个别波长相互作用。

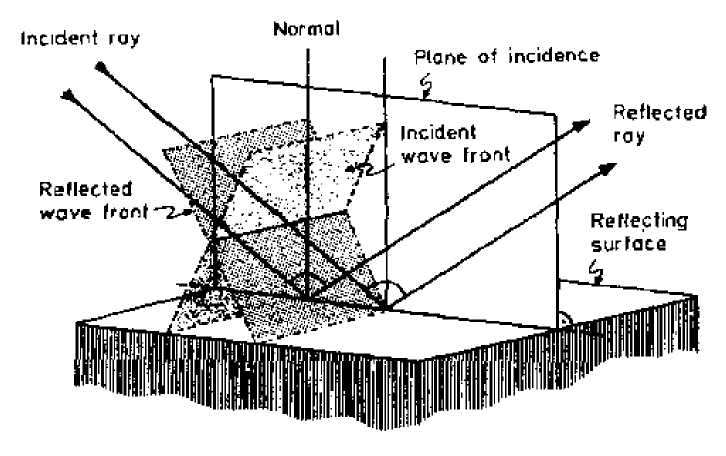


图 5-3 在平分界面上光反射的几何学

• p. 369 •

因为在反射光下作材料的显微镜检验通常是用垂直入射光束，以下的讨论限于表面取向与入射光束垂直。Berek(1931a,1931b 和 1937)和 Cameron(1961)曾经详细叙述了这方面的理论和一些方法。

反射光束强度 I_r 与入射光束强度 I_i 的比率定义为反射率 R，它由下式给出：

$$R = I_r/I_i = \frac{(n-n_0)^2+k^2}{(n+n_0)^2+k^2} = \frac{(n-n_0)^2+n^2\kappa^2}{(n+n_0)^2+n^2\kappa^2} \qquad (5\text{-}22)$$

式中 n 是折射率，k 是吸收系数，κ 是检验媒质的吸收指数，n_0 是光进入吸收体之前在其中传播的媒质的相应折射率(参看 5.2.3.3 节)。在空气中 n_0 等于 1.00029(Na_D 线，1atm，20℃)，在真空中 n_0 恰好等于 1，对于这两个媒质来说，下列关系式给出的没有大的误差：

$$R = I_r/I_0 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} = \frac{(n-1)^2+n^2\kappa^2}{(n+1)^2+n^2\kappa^2} \qquad (5\text{-}23)$$

因为透明材料的 k 接近于零，于是(5-23)式简化为

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \qquad (5\text{-}24)$$

按类似方法，透射系数 τ 起因于入射射线和折射射线的强度比率，对在透明媒质分界面耦合的反射和折射来说，$R+\tau=1$。

R 和 n 或 k 一样，也是 λ 的函数(反射率的色散)，并取决于电导率。在各向异性物质中 R 随着和对称素有关的偏振面的取向而变(反射各向异性，双反射比)。显示出强烈各向异性变化过程的材料的实例是石墨、硫化钼和硫化铜。反射率是用光度计在精抛光的试样上测量的。最少必须用三个不同波长的单色光(例如，λ=450，560 和 640nm)。为了校准，测量一个已知 R 和 k 的标准材料，例如，碳化钨和碳化硅单晶。

如果反射率作为两个浸没媒质对一给定波长的函数来测量，则从(5-23)式可以获得 n 和 k。倘若在一已知折射率 n_0' 的媒质中测定试样的 R'，在另一个已知折射率 n_0'' 的媒质中进行第二次检验得出 R''，那么 n 可根据下式计算：

$$n = \frac{n_0''^2 - n_0'^2}{2[n_0''(1+R'')/(1-R'') - n_0'(1+R')/(1-R')]} \qquad (5\text{-}25)$$

对空气($n_0'\approx 1$)来说，(5-25)式给出：

$$n = \frac{n_0''^2 - 1}{2[n_0''(1+R'')/(1-R'') - (1+R')/(1-R')]} \qquad (5\text{-}26)$$

• p. 370 •

吸收系数 k 由下式得到：

$$\begin{aligned} k &= [(n+n_0'')^2R'' - (n-n_0'')^2]^{1/2}(1-R'')^{-1/2} \\ &= [(n+n_0')^2R' - (n-n_0')^2]^{1/2}(1-R')^{-1/2} \end{aligned} \qquad (5\text{-}27)$$

金属和其它不透明材料的一些吸收和反射率数据列于表 5-2。金属的高反射率不是由于高吸收系数，就是由于高折射率。虽然靠测量光学常数鉴别不透明相是困难的和不一定总是清楚的，但是，如果它们是与一已知化合物保持联系，则许多相凭它们的反射率和色泽是能够用肉眼辨识的。一般来说，对于抛光切面银是最亮的相，随后是其它贵金属。其它金属呈现 60%—70%反射率，砷化物在 50%—60%之间，继之是复合硫化物(40%—50%)和锑化物(30%—40%)。氧化物和一些硫化物，比如 ZnS，MoS_2，Ag_2S 呈现 10%—30%反射率。对于有用矿物来说有大批图表，但对于金属化合物相和合金只有少量数据可

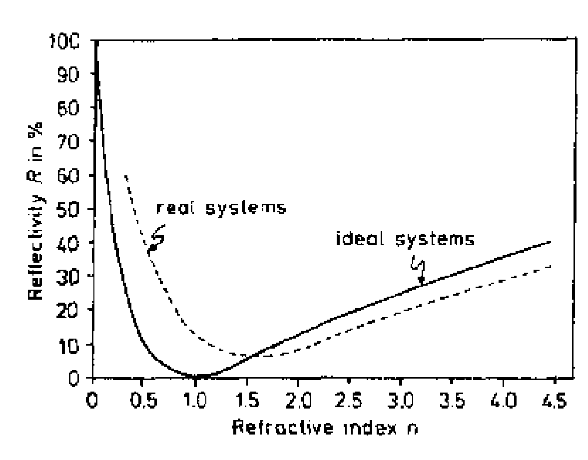


图 5-4　反射率对折射率的依赖关系;注意理想系统($k=0$,在真空中观测的)与实在系统(虚线,$k\neq0$,在油中观测的)之间的差别

得到。

n 与 R 之间的一般关系根据式(5-24)(图 5-4),$n=1$,R 最小;$n=0$ 和 $n=\infty$,接近 $R=1$(100%反射率)。如果吸收和由于表面粗糙度引起的一些效应都忽略,则某一光泽可以认为是这条曲线的特定部分。具有 $n=1.3—1.9$ 和 $R<0.09$ 的材料(例如卤化物、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、砷酸盐、硅酸盐和某些氧化物)显示玻璃般光泽。金刚石光泽认为是具有 $n=1.9—2.6$ 和 R 在 0.09 和 0.20 之间的材料所造成的(金刚石,SnO_2,TiO_2,ZrO_2,ZnS,硫磺)。n 在 2.6 和 3.0 之间的范围内和 $R=0.20—0.25$ 的光泽看做是半金属(Mo_2S,Ag_2S,HgS,Cu_2O,Fe_2O_3)。$n>3$和 $R>0.25$ 的材料具有金属光泽(MoS_2,其它硫化物与砷化物、金属碳化物、金属硼化物、大多数金属元素、合金和金属化合物相)。金和银是即使都是 $n<1$ 也具有金属外表的元素的例子(表 5-2)。铂是式(5-24)的一个例外,因为 $n=2.06$ 而反射率为 12%,不是所预料的 70%。这是由于根据(5-23)式必须把吸收作为添加项加以考虑。

表 5-2　某些材料在反射光中的光学性质(对 Na_D-线,$\lambda=589$nm 测量的)

相	晶系	光学特征	n	$n\chi$	R(%)
Ag	立方	各向同性的	0.181	3.67	95
Au	立方	各向同性的	0.366	1.82	85
Cu	立方	各向同性的	0.64	2.62	80
Hg	液体	各向同性的	1.73	4.96	78
Pt	立方	各向同性的	2.06	4.26	70
Sb	立方	各向同性的	3.0	5.01	74
Sb_2S_3	正交	各向异性的	4.44—5.17	0.62—0.37	35
闪锌矿	立方	各向同性的	2.38	0.01	17.5
α-Fe	立方	各向同性的	2.36	3.40	56
金刚石	立方	各向同性的	2.43		45
石墨	六角	强各向异性的	1.1		5—23!
Fe_2O_3赤铁矿	菱形	各的异性的	2.87—3.15	0.32—0.42	28
Al_2O_3	三角	各向异性的	1.765—1.770		5.7—6.7
$SrTiO_3$	立方	各向同性的	2.35		16.7
α-SiC	六角	各向异性的	2.65—2.69		19—21
α-Si_3N_4	六角	各向异性的	2.05—2.11		11.8—12.7
β-Si_3N_4	六角	各向异性的	2.05—2.11		11.8—12.7
AlN	六角	各向异性的	2.11—2.18		13—14
h-BN	六角	各向异性的	1.71—1.72		7.5
c-BN	立方	各向同性的	2.5		?

· p. 371 ·

抛光平表面反射的无规偏振光是部分线偏振的。偏振的量和型式取决于入射角、反射材料的折射率和晶体对称以及反射表面的质量。晶体对称与吸收及反射物质的光学常数之间的相互关系是颇为复杂的，将在 5.2.3.3 节中讨论。通常，入射光以 φ_i 角投射到表面时，一部分以 φ_{refr} 角折射，一部分以 $\varphi_{refl}=-\varphi_i$ 角反射(图 5-5)。在不吸收的，各向同性物质中有一入射临界角 φ_{ic}，在临界角反射光束几乎全部是线偏振的。φ_{ic} 称为 Brewster 角或偏振角。在 Brewster 角遵循有下列关系式：

$$n=\frac{\sin\varphi_i}{\sin\varphi_{refr}}=\frac{\sin\varphi_i}{\sin(90°-\varphi_i)}=\tan\varphi_{ic} \tag{5-28}$$

而且，折射光束也是部分线偏振的，并垂直于反射射线振荡。因为在介电媒质中诱生的振动就照理应该平行于实际反射射线振荡，所以对电矢量在入射平面振动的线偏振入射光来说差不多没有反射发生。这一事实大概违反能量不能在振荡方向传输的法则。

在不吸收的各向异性晶体中，与 s_i 平行振荡的平面偏振入射光束分裂为两个垂直地振动分量 s_1 和 s_2，一般是不同程度的被反射的(反射各向异性，图 5-6)。两光束叠加又形成以合成振动方向 s_{refr} 的线性振荡，它好像稍为转向较强的反射光束的方向。反射光束与入射光束比较于是呈现不同的振荡方位角和较弱的强度。在特殊取向 s_i 可能处在与 s_1 或 s_2 平行的状态，结果偏振方向没有变化。这一情况称为单一径向反射，并产生最大反射率。由于强度很强的反射偏振光的影响，非偏振入射光因而变成部分偏振光。因为在金属表面 ***E*** 始终接近于零，而 ***H*** 却没有任何位移被反射，在金属表面垂直入射的平面偏振光相位移 π 被反射，于是形成一个以反射表面为波节的驻波(Wiener 实验)。


· p. 372 ·

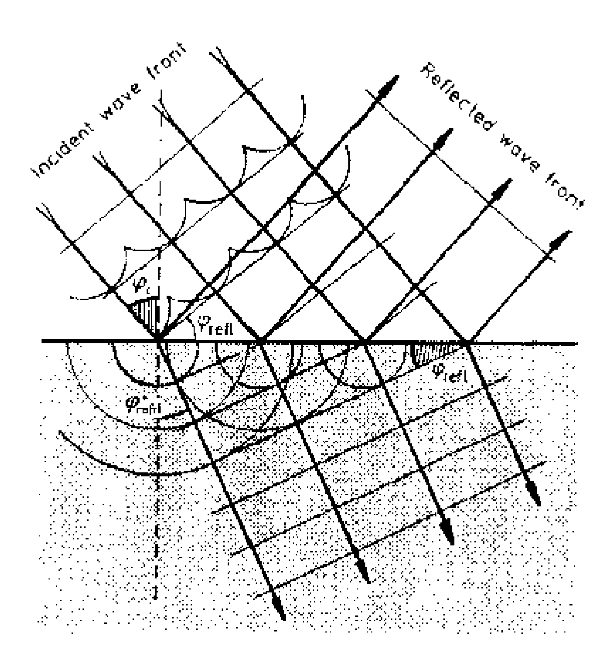


图 5-5 联合反射和折射的几何学

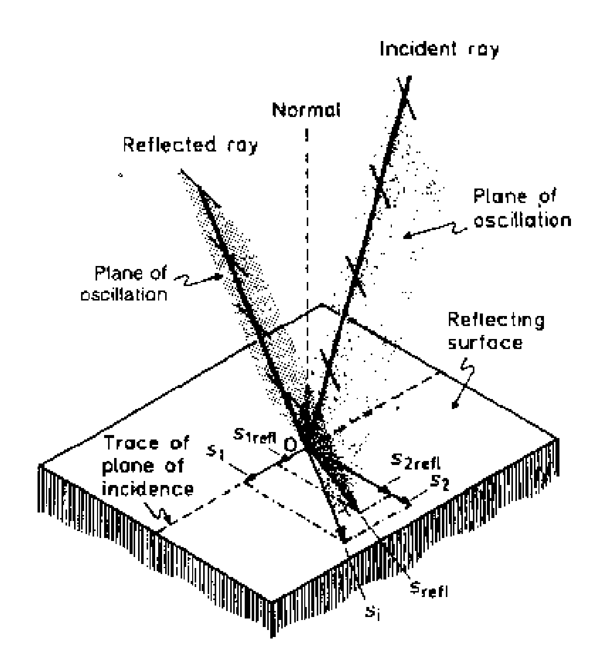


图 5-6 在反射时光的偏振平面转动

5.2.3.2 折射

当媒质的密度或光学性质不同时，光波从一透明媒质进入另一媒质时被弯曲或折射。

材料折射光的能力称为折射本领。折射角 φ_{refr} 定义为折射线与媒质之间的分界面的法线之间的夹角(图 5-5)。φ_{refr} 是入射角 φ_i 以及波长 λ 的函数,或换言之,是特定介电媒质的速度 v 的函数。在各向同性媒质之间的分界面的几何学情况由斯涅耳定律决定:

$$\frac{v_i}{v_{refr}} = \frac{\lambda_i}{\lambda_{refr}} = \frac{\sin\varphi_i}{\sin\varphi_{refr}} = \frac{n_{refr}}{n_i} \tag{5-29}$$

式中,n_{refr} 是折射媒质的折射率;n_i 是光束入射前在其中传播的媒质的折射率(例如,空气)。

根据斯涅耳定律与分界面垂直的入射没有折射。如果光由高 n_i 的透明媒质进入较低的 n_{refr},有一临界入射角 φ_{tot},此时光在分界面被全部内反射(全反射)。
由于

$$n_i >>> n_{refr} \rightarrow \frac{n_i}{n_{refr}} = \sin\varphi_{tot} \tag{5-30}$$

对于测定折射率,光学测试设备的建造以及透明材料中孔隙和夹杂物的验证来说,全反射效应是特别重要的(参看 5.3.2 节)。

因为在各向同性媒质中在光频附近介电质性质由下式给出:

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \boldsymbol{E} \tag{5-31}$$

• p. 373 •

光速 v_{refr} 在所有方向是相等的,因而(5-31)式适用于所有 φ_i 。把 v_{refr} 的数值运算变成光的透射方向,于是结果形成一个球,称为射线速度张量表面(图 5-7)。波阵面和射线方向的弯曲可用惠更斯作图法推出,即从 E 绘一条切线到 C,E 是折射波(b)的波源,C 是领先折射波(a)在那时刻的到达点。

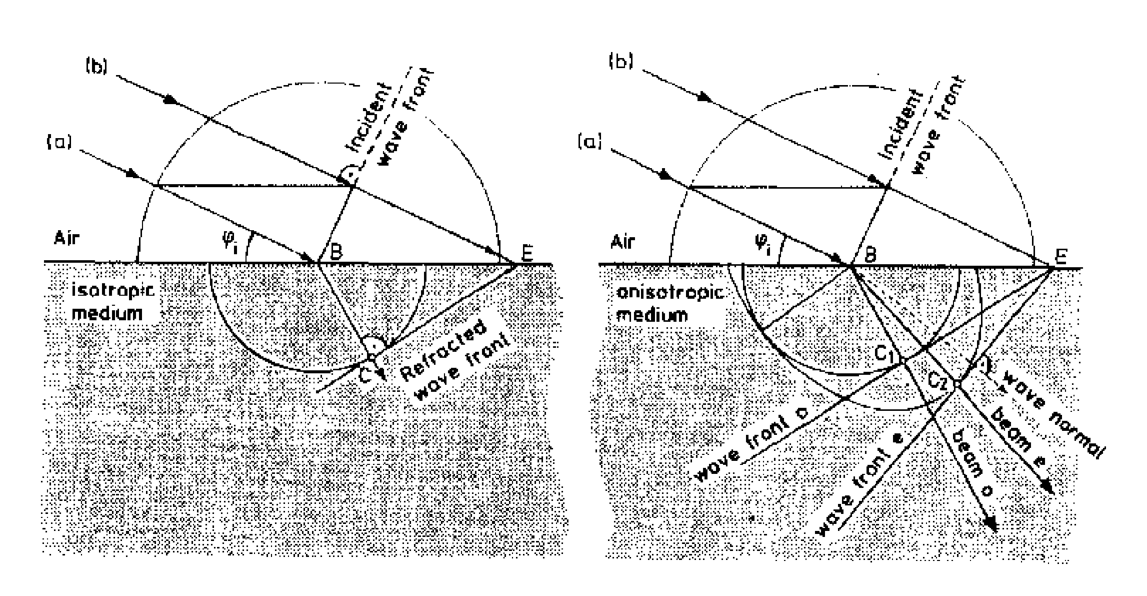


图 5-7 各向同性折射用速度表面的惠更斯作图法

然而,在各向异性媒质中,(5-31)式必须用引入第二秩介电常数张量 ε 来替换

$$D_i = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j \tag{5-32}$$

这意味着现在光速取决于透射方向,而且 $\boldsymbol{D}$ 与 $\boldsymbol{E}$ 有不同的方向。作为麦克斯韦方程的结果,两个不同速度和垂直偏振平面的两个波穿过各向异性晶体传播。因为这些波表现如同

在各向同性媒质的情况一样，因此称之为寻常波或寻常光束 o，而其余则称为非常光束 e。光束分裂叫做双折射。非常光束速度 v_e 的几何表达为透射方向的函数，给出一个椭球称为非常射线速度表面，与寻常光束速度 v_o 的球在一个圆截面上接触。波分裂效应也可以用惠更斯作图法说明。在图 5-7 中，光束 e 从 B 传播到 C_2 比光束 o 从 B 传播到 C_1 快一些，因而形成一个有不同折射角的波阵面。因此，斯涅耳定律对于寻常波是有效的，但对于非常光束却是无效的。此外，波阵面 e 不垂直于它的传播方向（光束 e），这意思是波法线和射线方向不再是平行的。偏差还是很小的，但波法线结果形成一个卵形而不是射线方向的椭球。

• p. 374 •

因为用两个互相联系的指数表面表示 v_o 和 v_e 不是很全面的，并不包含任何有关偏振方向的信息，Fletcher（1892，根据 Fresnel 的概念）引进另一种图形叫做光率体，它同时展示两个折射率以及特定偏振模式与方向的关系。光率体定义为倒易介电张量或介电无磁导率张量的张量表面。它与晶系的关系式以主轴 $x_i (i=1,2,3)$ 系统表示为

$$\frac{x_1^2}{\varepsilon_{11}}+\frac{x_2^2}{\varepsilon_{22}}+\frac{x_3^2}{\varepsilon_{33}}=1 \text{ 又因 } n_i^2=\varepsilon_{ij}:\left(\frac{x_1^2}{n_1^2}+\frac{x_2^2}{n_2^2}+\frac{x_3^2}{n_3^2}\right)=1 \qquad (5\text{-}33)$$

ε_{ij}是主介电常数。于是光率体能够以主轴 $n_1<n_2<n_3$ 形成一个椭球。

光率体几何作图法的基本优点是证明矢量代表的折射率与波法线垂直，也就是说，它们都坐落在波阵面的平面，并且在特定偏振方向的轨迹上以 n 标出（图 5-8）。换言之，光率体有下列重要性质：倘若通过原点 O 在一任意方向 P 划一条直线，与这条线垂直的光率体的中心截面将是一个椭圆。因而垂直于 OP 束的两个波阵面可以穿过晶体传播。根据定义折射率就等于那个椭圆的最大和最小的伸张度 OA 和 OB，它们总是椭圆的半轴。折射率 n_i 等于 OA 的平面偏振波的位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 平行于 OA 振动。同样地，折射率等于 OB 的波的位移矢量平行于 OB 振动。由此可见，波法线朝 x_1 的两个可能的波具有折射率 n_2 和 n_3，于是两个波的 $\boldsymbol{D}$ 分别平行于 x_2 和 x_3。同样地，波法线朝 x_2 相当于折射率分别为 n_3 和 n_1，$\boldsymbol{D}$ 分别平行于 x_3 和 x_1 的两个波。对于波法线朝 x_3 来说，同样的论点是成立的。因而 n_1，n_2 和 n_3 分别叫做在主轴 x_1，x_2 和 x_3 方向振荡的波的主折射率。

通常 n_1，也称为 n_α，α 或 n_X 是最小的，n_3，也称为 n_Y，γ 或 n_Z 是最大的折射率，而居中的

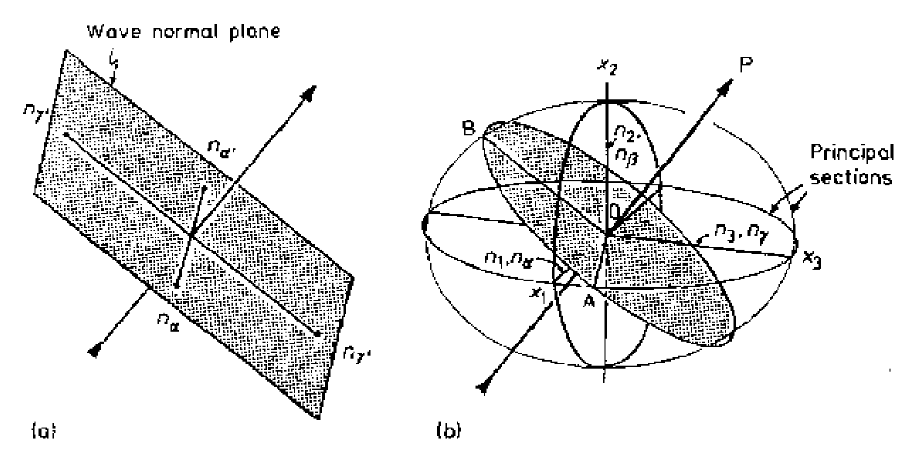


图 5-8 光率体作图法：(a)振动方向投影到波阵面上；(b)三维连续法的合成光率体

折射率 n_2 叫做 n_β、β 或 n_Y。因此，在晶体中波传播可能发生的随机方向有一定的数目[1]，对于最大折射率 $n_{\gamma'}$，是 $n_\beta<n_{\gamma'}<n_\gamma$[1]，对于 $n_{\alpha'}$ 是 $n_\alpha<n_{\alpha'}<n_\beta$*。$n_{\gamma'}-n_{\alpha'}$ 之差，即光率体的特定横截面的半轴比值，给出那个波法线方向的部分双折射 Δ' 和在零（平行于光轴的法线方向）与最大双折射 Δ 之间的变化范围，它起因于 $n_\gamma-n_\alpha$，并且是一个材料常数。

光率体相对于晶体的对称，形状和取向由晶体的对称、化学成分、波长和温度确定。对于立方晶体，即各向同性晶体，光率体通常成为一个球体。因为所有截面都是圆形，光束没有分裂，没有择优偏振方向，因此没有双折射，从而球体的大小和主折射率 n 只能由化学成分和原子键特性确定。由于光率体的对称必须与晶体学系统的对称相适应，在三角、四方和六角晶系中，光率体必然是一个绕主对称轴 c 旋转的椭圆球体（图 5-9）。因此，只有 n_1 和 n_3 两个主折射率。只有与主轴 c 垂直的中心截面是一个以 n_o 为半径的正规圆，此处 o 表示一"寻常光束"。因此，沿着主轴 c 传播的波没有双折射，意思是这个方向呈各向同性。这个各向同性择优轴称为光轴（OA），这一晶体被认为是单轴的。折射率 n_e 的非常光束的传播方向与光轴垂直，并在与它平行的方向振动。$n_e-n_o>0$（即如果 $n_e=n_3, n_o=n_1$）的晶体被认为呈现光正的特性"（＋）"，$n_e-n_o<0$（$n_0=n_3, n_e=n_1$）则为光负的特性"（－）"。于是一个光正的单轴光率体在光轴方向伸长，而一个负的光率体则表现压缩（图 5-9）。

· p. 375 ·

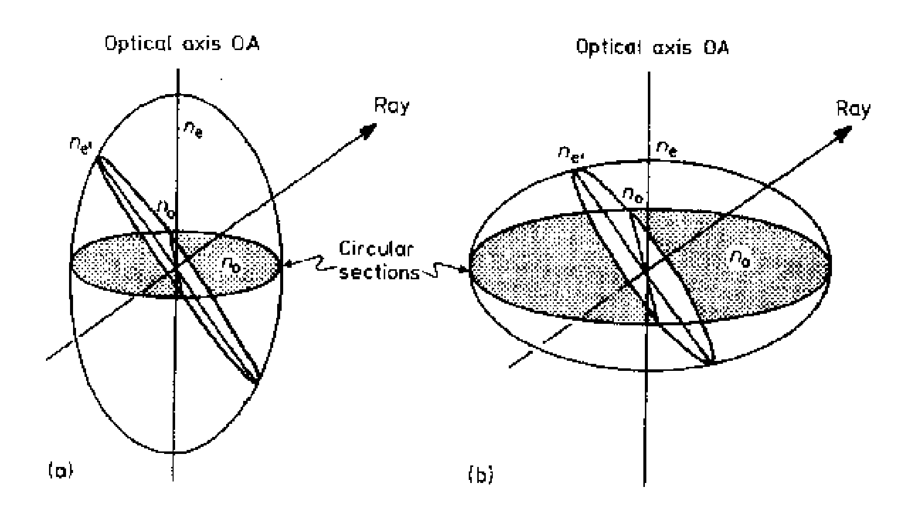


图 5-9 单轴光率体：(a) 光正的；(b)光负的

在正交、单斜和三斜晶系中光率体是一个三轴椭圆球。有两个圆的截面，因此在其中的两个准各向同性的优先波法线方向没有双折射。这两个方向都叫做光轴，而且晶体被认为是双轴的（图 5-10）。在正的双轴晶体中 n_β 接近于 n_α，因此光率体接近一个旋转的扁长椭圆球形状，即单轴正的光率体的形状。在负的双轴晶体情况下，当 n_β 接近 n_γ 时，光率体呈现具有水平光轴的负的单轴光率体的形状（图 5-10）。圆截面总是穿过叫做光轴法线方向的 Y 轴，它意味着 n_β 总是准各向同性方向的折射率。因此，光轴的相对位置是 n_α 和 n_γ 的函数，因为它们座落在 n_β 垂直的 X-Z 平面，也称为光轴平面或光平面上。所以双轴光率体的光学特征也能从光轴之间的夹角推出。比较小（锐）的一个称为光轴角 $2V$。在正的晶体中 $2V$ 被 n_γ 的振动方向，即光率体的 Z 轴等分，于是它叫做 $2V$ 锐角等分线。在负的

1）原书分别为"无限"、"居中"，"$n_\gamma<n_{\gamma'}<n_\beta$"和"$n_\beta<n_{\alpha'}<n_\alpha$"。 —译者注

晶体中 n_α 的振动方向，即 X 轴等分 $2V$，意思是现在 Z 轴是钝角等分线。光轴角通常表示为 $2V_X$ 和 $2V_Z$，能够用锥光偏振术直接测量(参看 5.3.2.2 节)，或用下式计算：

· p. 376 ·

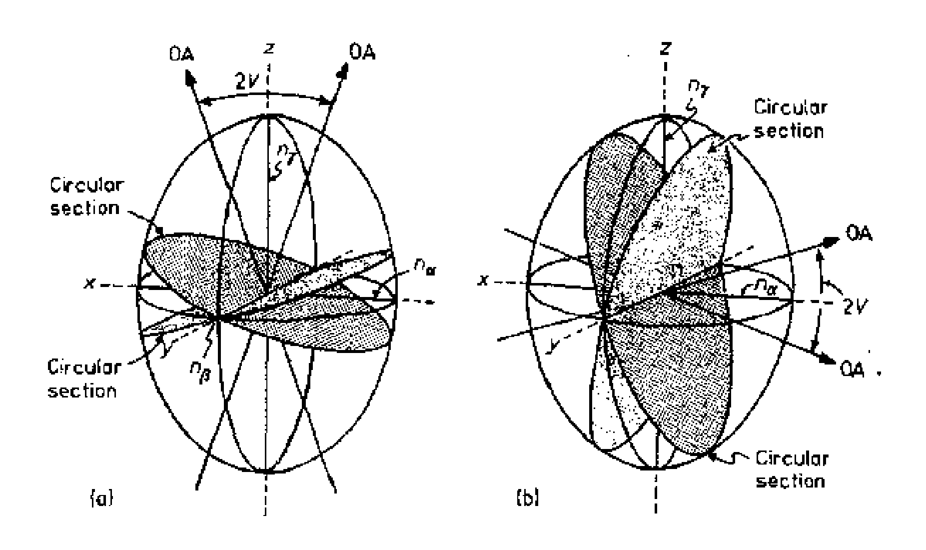


图 5-10 双轴光率体：(a)光正的；(b)光负的

$$\cos^2 V_X = \frac{n_\gamma^2}{n_\beta^2}\left(\frac{n_\beta^2 - n_\alpha^2}{n_\gamma^2 - n_\alpha^2}\right) \text{和} \tan^2 V_Z = \frac{n_\gamma^2}{n_\alpha^2}\left(\frac{n_\beta^2 - n_\alpha^2}{n_\gamma^2 - n_\beta^2}\right) \tag{5-34}$$

或对于细小双折射的材料用 Mallard 近似法

$$\tan V_Z \approx \left(\frac{n_\beta - n_\alpha}{n_\gamma - n_\beta}\right)^{-1/2} \tag{5-35}$$

$2V$ 对于对称、化学成分或机械应力的微小变化通常是十分敏感的。

· p. 377 ·

光率体相对于晶体轴的晶体学位置取决于特定晶体所属的对称系。在正交晶系中光率体的主轴总是平行于主晶轴，并且使两者形态的对称素相符合。在单斜晶系中光率体的一个主轴必须平行于晶体的〔010〕，而其它轴相对于〔100〕或〔001〕的倾斜角则是任意的。这意味着光率体与晶体两者共享一个公共镜面。在三斜晶系中光率体与晶轴之间完全没有相互关系。在这种情况下光率体的状态仅由晶体结构中与光相互作用的原子的类型、浓度和状态决定的，这意味着它是一个材料特征常数。

当然，仅在意义明确的描述材料对特定波长的光学变化过程的情况下光率体才存在。n，$2V$ 和取向对于 λ 的依赖关系称为色散。在无色材料中折射率随波长增大而减小(正常色散)。n_α，n_β，n_γ 与 λ 的函数的斜率可以是相等的、收敛的或发散的。意思是对于单轴系来说，光率体的形状随 λ 而变，而光轴的方向必然不变。在正交晶系中 $2V$ 相对于 λ 而变，而且对于光学特性接着发生变化的特定 λ 甚至会接近单轴性(即光轴平面转动 90°)。这种变化过程的一个例子是 TiO_2 的变态称为板钛矿。在单斜晶体中光率体也可以绕 Y 轴(光轴法线)旋转，因为它是平行于晶体学〔010〕方向的，这引起光率体的其它主轴与晶轴之间的倾斜角发生变化(倾斜色散)。倘若光率体的主轴之一是所有波长的公共锐角等分线，而且是平行于〔010〕，可是其它主轴却都是自由取向的，则就出现十字形色散。所有色光的钝角

等分线 X 由于是平行于〔010〕,锐角等分线 Z 以及不同波长具有不同取向的光法线的情况称为水平或平行色散。在三斜晶系中光率体与 λ 有关的变化过程是不规则的。

为了彻底说明材料的光学性质必须知道的一组常数是:$n_\alpha, n_\beta, n_\gamma, \Delta, 2V_Z$ 和已知(+)或(−)的光学特性,它决定光率体的形状和大小。光率体的相对取向通常用光率体的主轴与晶轴之间的夹角来表示,例如:$X=c, Y=b, Z=a$(正交晶系),或 $X \Lambda c=20°, Y=b$(单斜晶系)。色散是分别用 $2V_{red}<2V_{violet}, 2V_{red}>>2V_{violet}$ 等或用缩写词 $r<v, r>>v$ 来表示 $2V_{red}$ 和 $2V_{violet}$ 之间的关系的。必要时,也可以补充关于颜色的资料例如 X=浅绿色,Z=暗绿色(参看 5.2.3.3 节)。

5.2.3.3 吸收

虽然光的传播的所有定律用麦克斯韦理论能很容易地推出,但对于发射和吸收只有量子理论能给以解释。吸收主要是热,是由波动能转换为能量的其它形式的结果。特定的波长通常激励原子外壳层电子(光电子),因而从入射光束的频率谱中被消去。结果吸收的材料显现着色了,而入射光束的强度减弱了。

按照原子学的描述,吸收是一个共振效应。一个振荡电场 $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_0\cos\omega t$ 对原子每个电荷单位施加一个力 $e\boldsymbol{E}_0\cos\omega t$ 引起振荡电荷位移,因此电介质极化:

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{D} - \varepsilon_0\boldsymbol{E} = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0\boldsymbol{E}_0\cos\omega t \tag{5-36}$$

然而,(5-36)式是 ν 的函数,这是由于偶极子形成与施加电场 $\boldsymbol{E}$ 不一定总是同相发生。倘若假定振荡偶极子准弹性地起作用,以 $\omega_0 \approx (D/m)^{1/2}$($D$ 是准弹性力,m 是振子的质量)本征频率振动,于是色散曲线像共振曲线。提高施加频率 ω 时,振幅的相位移就增大,而且在 $\omega=\omega_0$ 时接近 $\pi/2$。在最大振幅的位置时感生的电流与振荡场同相(共振),结果能量吸收最大(图 5-11)。因此,ε 和 n 两者的色散曲线在斜率方面经历一个急剧的倒转(异常

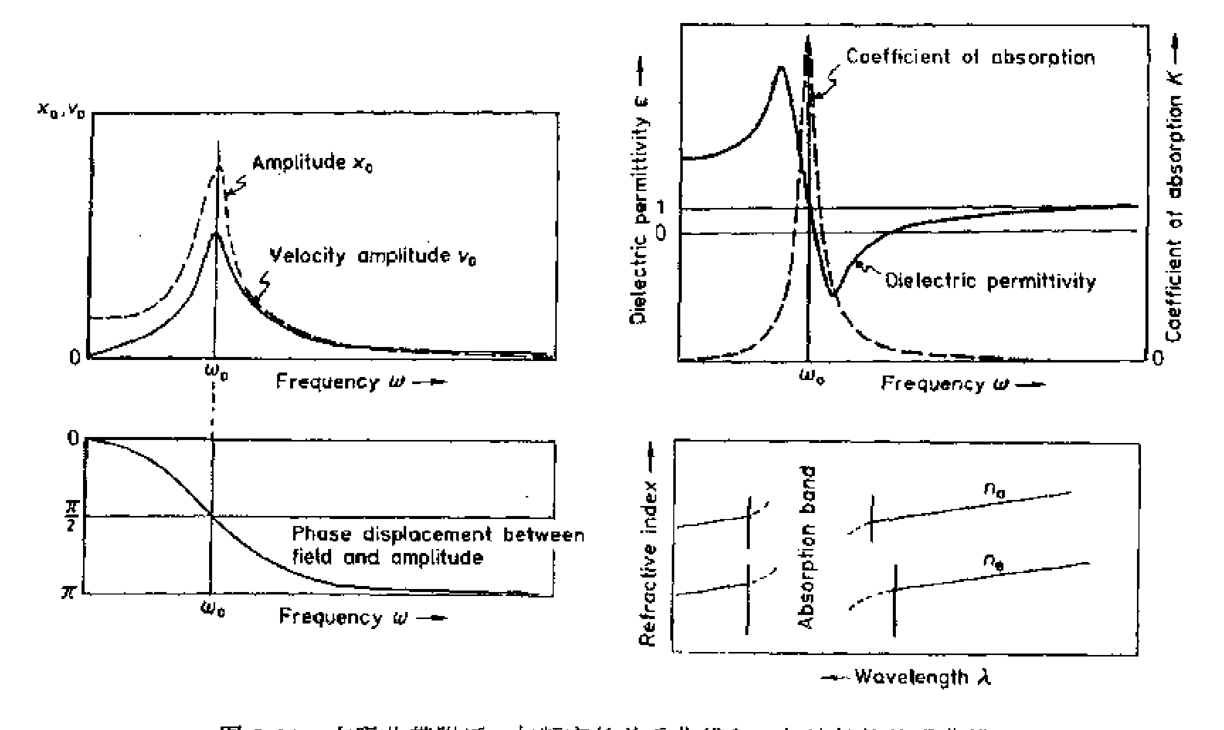


图 5-11 在吸收带附近 ε 与频率的关系曲线和 n 与波长的关系曲线

色散)，而且对于部分频谱来说折射率随波长增长而增大。因为晶体中一些特定透射方向吸收光的程度会不同——即特定 n 的色散曲线出现倒转点的位置与其它的相比会不同——在偏振光中会观察到着色与方向的关系称为多向色性，并用诸如 X＝弱，Y＝强，Z＝很强或同义的 $X<Y<Z$ 字眼来描述。

• p. 378 •

综合起来，着色不仅取决于光与选择吸收的化学组元的相互作用，而且还取决于它们的结构排列、化学键合的形式、杂质和缺陷。这样一种原来无色透明的材料可能含有一些着色的夹杂物(颜料)，因而看来好像着色的。其次，不均匀性，比如数百纳米尺度的沉淀物或洞穴会因发生内散射而产生着色的光泽(乳光、曹灰长石光)。此外，一些晶体缺陷，例如填隙原子或空位也会引起局部电荷积聚或晶格畸变，它们与光相互作用(色心)。最简单类型的点缺陷产生的着色是 F-心，它是负离子空位含有俘获电子，然而，选择吸收的最重要起源是离子着色，与前面提到过的情况相反，它是晶体结构的一个内禀性质。过渡金属阳离子，例如，Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，Cu 和 Zn 这些化学元素在选择吸收中是最有效的，因为它们存在数种氧化态。由未完全填满的 d-或 f-轨道(d-f-过渡)的电子激发引起的吸收效应叫做中心离子着色。吸收带的位置是由次近邻阴离子或带电复离子(配位壳层)的类型和对称排列决定的，这些离子影响轨道能级劈裂，从而影响由一个能级到另一能级的跃迁能。原子间距，对称或电荷的细小变化均会这么强烈地影响晶体的颜色。一个实例是通常无色的氧化铝，Al_2O_3，如果加入 Cr^{3+}($3d^3$-组态)，就变成鲜红-红(假色)，而相应的纯化合物氧化铬，Cr_2O_3，却呈现深绿色(自然色)。于是环绕着中心离子的配位多面体畸变而引起颜色的强烈变化(Jahn-Teller 效应)被发现了，例如 Cu^{2+}-化合物($3d^9$-组态)的颜色会从绿色变为深蓝色，或 Mn^{3+}-化合物($3d^4$-组态，粉红和红色)。

• p. 379 •

与遮盖单离子壳层内的电子跃迁的中心离子着色相比，毗邻离子重叠轨道之间的电子跳动会产生成千倍的强度吸收，而终于造成几乎不透明的材料。这个效应称为电荷转移显色，是在两个阳离子，两个阴离子之间或在阳离子与阴离子之间观察到的。吸收带是相当宽的，从紫外伸展到可见光。基本机理是 d-轨道重叠的带不同电荷的离子之间反复出现的氧化-还原过程。例如相邻的一对 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$，$Mn^{2+}-Mn^{3+}$或 $Ti^{3+}-Ti^{4+}$。这样排列的机会是由于固溶体系列的组分成对地替代以维持晶体结构的电荷中性而优先发生的。例如，硅酸盐结构显示四面体配位〔IV〕中 Si^{4+}，即被四个氧离子环绕住，和八面体组态〔VI〕中 Fe^{2+}和 Mn^{2+}，即被六个氧离子环绕住，Si^{4+}被 Al^{3+}替代必然伴随八面体位置的二价阳离子被三价阳离子替代：

$$\underset{\text{octahedron}}{^{[VI]}(Fe^{2+},Mg^{2+})} + \underset{\text{tetrahedron}}{^{[IV]}Si^{4+}} \rightleftarrows \underset{\text{octahedron}}{^{[VI]}(Fe^{3+},Al^{3+})} + \underset{\text{tetrahedron}}{^{[IV]}Al^{3+}} \tag{5-37}$$

• p. 380 •

倘若带不同电荷的中心 Fe-离子的八面体现在有一公共面，d-轨道重叠就能够使振荡电子跃迁，从而电荷转移显色。通常，在有一公共面或公共边(t_{2g}轨道重叠)的八面体配位多面体之间和有公共边(e_g 轨道重叠，公共面一般是不可能的)的四面体之间电荷转移是可能的。多向色性的现象，即选择吸收与方向有关，是由于吸收原子择优单向周期排列像相互连接的链条或配位多面体的团引起的。因而在某些能级之间或在平行重叠的轨道之间的特定轨道电子能够跃迁，于是某一振荡方向的一些光波被同时激发。举例来说，在堇青石

中，正交的$^{VI}Mg_2\,^{IV}Al_3[AlSi_5O_{18}]$，铁可以联合成如同$^{VI}Fe^{2+}$顶替$Mg^{2+}$和$^{IV}Fe^{3+}$顶替$Al^{3+}$，结果相邻的八面体$^{VI}Fe^{2+}$和$^{IV}Fe^{3+}$-四面体有一公共边。在$t_{2g}$-轨道和$e_g$-轨道重叠与晶体的a-轴平行的情况下，就观察到下列光学变化过程：n_α振动与〔001〕平行，在8750和10 200 cm^{-1}波数呈现弱的中心离子着色吸收；n_β振动与〔100〕平行，在17 700cm^{-1}吸收强烈，在10 750cm^{-1}则发出微弱的紫色；而n_γ振动与〔010〕平行，在17 400cm^{-1}呈现中等吸收(浅蓝色)。这相当于t_{2g}-轨道和e_g-轨道能级分裂能量差大约为50kcal/mol，与化学键合的能量相符合。

用来计算能级分裂和吸收带的宽度受电荷、原子间距或次近邻离子排列的影响，并从而用来预测着色效应的极好方法是Bethe在1929年提出的配位场理论或晶体场理论。

辐射通过媒质后的强度降低称为消光，是一个散射和吸收的复合效应。如果忽略散射，波长λ_0和原始振幅A_0的单色光穿透厚度d的吸收媒质后最后得到的振幅A等于：

$$A = A_0 e^{-2\pi k d/\lambda_0}\text{(Beer 定律)} \tag{5-38}$$

式中，k是材料特征常数，称为吸收系数。它取决于折射率n，根据

$$k = n\varkappa \quad \text{得到} \quad n = \lambda_0/\lambda = k/\varkappa \tag{5-39}$$

式中，$\varkappa$是吸收指数；λ是在吸收媒质中的波长。当$I=A^2$，我们获得强度：

$$I = A_0^2 e^{-4\pi k d/\lambda_0} \tag{5-40}$$

$4\pi k/\lambda_0$项称为衰减系数。在透明材料中，k通常是$\ll 1$，但对于不透明物质，它可能是3—5。和n一样，k是λ的一个颇为复杂的函数。用光矢量替换(5-40)式给出[参看(5-2)式和(5-9)式]：

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 e^{2i\pi[t/T - d/\lambda_0(n-ik)]} \tag{5-41}$$

它意味着对于吸收媒质来说必须加进复折射率$\mathfrak{n}$

$$\mathfrak{n} = n - ik = n(1 - i\varkappa) \tag{5-42}$$

因此，在有吸收的情况下，除立方晶系$\mathfrak{n}$等于nk的情况外，物质与对称有关的光学性质已不能再用比较广泛的光率体来描述。普遍化的各向异性晶系的光率体给出一个用如同径向矢量一样的复折射率构成的二阶表面(Berek，1937)。复单位用粗黑体字母，我们得到吸收光率体：

$$\frac{\mathfrak{x}^2}{\mathfrak{n}_1^2} + \frac{\mathfrak{y}^2}{\mathfrak{n}_2^2} + \frac{\mathfrak{z}^2}{\mathfrak{n}_3^2} = 1 \tag{5-43}$$

坐标转换后它变成为一个具有主轴x，y和z的实在系统：

$$\frac{x^2}{\mathfrak{n}_{11}^2} + \frac{y^2}{\mathfrak{n}_{22}^2} + \frac{z^2}{\mathfrak{n}_{33}^2} + \frac{2xy}{\mathfrak{n}_{12}^2} + \frac{2yz}{\mathfrak{n}_{23}^2} + \frac{2xz}{\mathfrak{n}_{13}^2} = 1 \tag{5-44}$$

• p. 381 •

两个波阵面通过吸收晶体传播与不吸收的光学各向异性物质相似，但与不吸收的物质相反的是，它们不仅具有两个不同的折射率，而且有两个不同的吸收系数。两个波通常都是椭圆偏振的，并以同一转动方向互相垂直地振荡。线性偏振光的特殊情形只存在于光轴对称面。

光学单轴系统中——即在三角、四方和六角晶体中——复光率体是由两个不同长度

的公共旋转轴的 n 和 nk 表面构成的。然而，这些表面都不像不吸收的物质的情况那样是椭圆面，却是卵形面。可是，也存在线性偏振光的寻常和非常射线。

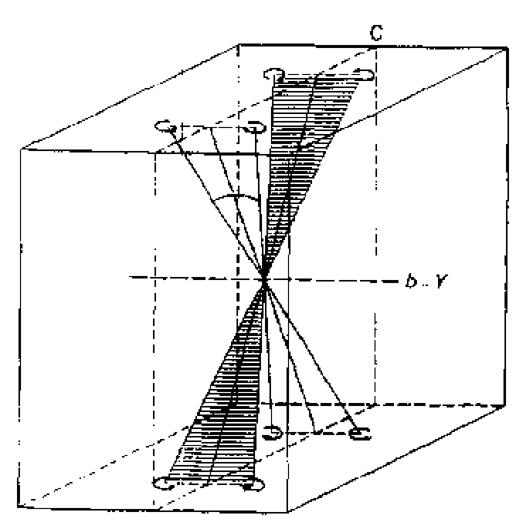


图 5-12　正交晶体中卷绕轴的位置(仿照 Berek，1931a 和 1931b)。在原文中认为沿着卷绕轴偏振是由于以太粒子运动引起的，如同射线平行于各个轴流动一样

无论如何，在正交、单斜和三斜晶系中再也不存在表现为准各向同性方向意义的光轴。随着吸收的增加垂直于特定光轴对称面的光轴分裂为两个择优偏振状态的轴。这四个轴称为卷绕轴，因为在这些方向传播的光不是任意地振荡，而是以相反方向转动的环形偏振(图 5-12)。此外，有两个主方向，其中只有一个折射率是有效的，但有两个吸收指数结果形成线性偏振光，要不然，两个方向的吸收系数相等，但折射率不同。

为了圆满的叙述吸收的三斜晶体在单色光中的光学性质，必须知道 12 个独立的常数：3 个折射率，3 个吸收系数和 6 个三角函数，它们使晶体的对称素与 n_i 和 k_i 发生联系。随着晶体的对称增加，关系式变得困难较小，这样单轴系统的光学性质可以从成套的 n_o，k_o，n_e 和 k_e 推出。表示 R，k 和 n 变化的一些实例示于图 5-13。在单斜的情况下，主轴 x 和 z 都是复数，在正交晶体中不吸收和吸收的光率体两者的主轴都是实数，并与晶体系的轴平行。不吸收的光率体绘成虚线。在三斜晶系中主轴 n，n，k，R 与晶体系之间均没有相互关系。最后，还应该注意 n，n，k 和 R 的张量表面的大小和相互取向取决于波长 λ(色散)。

· p. 382 ·

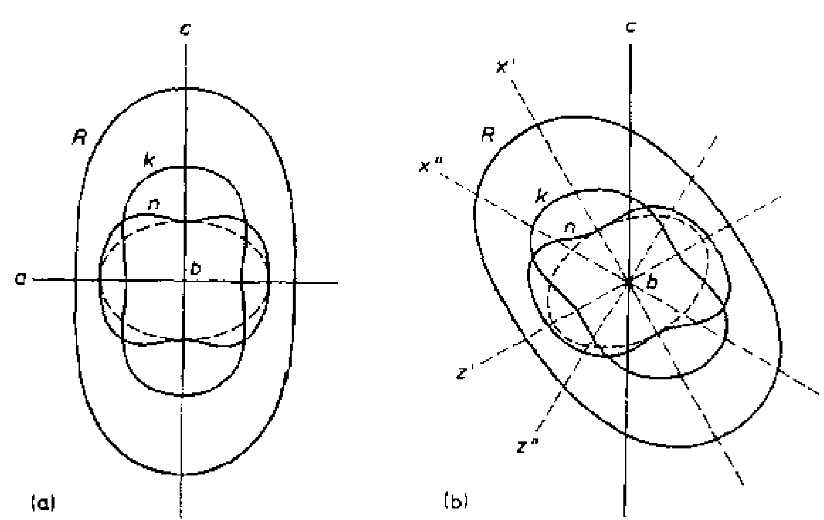


图 5-13　不透明物质的光学表示表面的截面(仿照 Berek，1937)：(a)正交晶系；(b)单斜晶系。符号：a，b，c 轴系统；n 复折射率；R 反射率，k 吸收系数，x，x'，x''，z，z'，z''都是表面的复主轴，而 y 和 b 均是简单的

5.3 光学显微术用的测试设备

本节的意图是对有关用光学显微术作材料品质鉴定的机会给予综述，而不是去详细叙述或评价为数众多的技术装备的质量。这可以很容易地从金相学、光学物理手册(见参考文献目录)和光学测试设备生产厂提供的小册子获得。但是，成套显微镜部件要大略地写上名称，评述哪方面是检验方法的条件所必需的。一般说来，如同在5.2节所述的一样，本节把焦点集中在利用晶体光学和晶体物理的一些原理，从一个样品取得最多的数据所应用的一些方法。

5.3.1 反射光学显微术

5.3.1.1 显微镜装置

• p. 383 •

检查不透明材料用的入射光学显微镜可得到的有两种结构形式，即竖立和倒立的仪器。它和样品表面的位置有关，或者是在顶上，或者是倒过来。这两种装置在光学上是相同的。供严格应用的显微镜应当装上一个可完全转动的并附有刻度和 x-y-千分尺及可以调节的载物台。照明系统通常放在一个外部护罩内以防止热量传导到光学系统。供常规观察用的照明系统可以是由一个低电压钨或碳丝灯构成，而供照像术或在正交偏振器作检验——较理想——是有一个额外的氙弧或钨丝灯。在光源前方有一个兼备场光阑可调节的聚光透镜使光在光程上聚焦。滤光片如同单色器或中-透明度滤光片，它使与波长有关的光强度均匀，可以插到单色器后面。供黑-白胶片用的黄-绿色滤光片是用来降低透镜缺陷效应的。其它滤光片可用来使光温适应胶片材料的温度。一个独立的插入物是为叫做起偏振器的偏振滤光器准备的，它产生平面偏振光，并应该可旋转360°。不大昂贵的起偏振器是由强烈多向色的碘硫酸奎宁的平行针状晶体盖上金箔构成的，它允许光只在一个面透射而成偏振的状态。高质量的起偏振器是以这样的方法制造的：将一个方解石晶体在一特殊取向切割，再相互粘结，这样当寻常光束通过晶体的一部分进入晶体的另一截面的分界面时遭到全反射，然而非常光束却被折射，因而离开那个组合件就成为完全平面偏振的。这个起偏振器称为Nicol棱镜，因此，所有偏振滤光器通常都叫做Nicol。

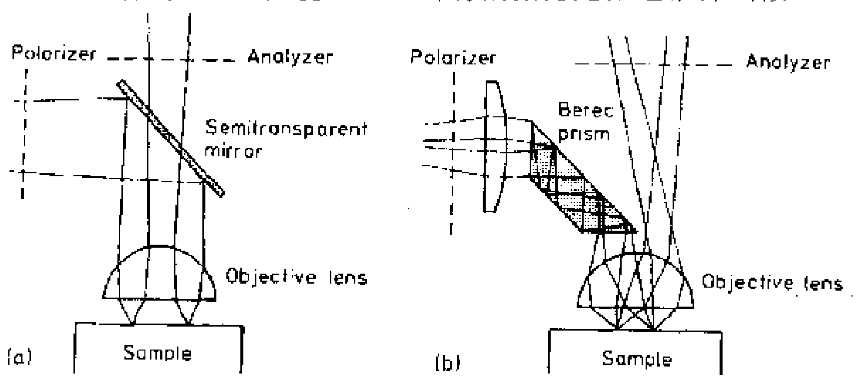


图5-14 反射式照明器(a)和Berek补偿棱镜；(b)用于生成几乎垂直入射的偏振光照明

孔径光阑决定孔径角，而且被放在光进入垂直照明器前面。孔径角的最佳定位取决于特定物镜，并且影响强度、衬度、清晰度和景深。随着放大率的增大孔径光阑应当再关闭一些。垂直照明器也称为反射式照明器，包括一个半 透明反光镜或棱镜，它使从灯泡来的光朝物镜方向弯曲，并使从样品反射的光笔直地通过到目镜(图 5-14)。物镜是显微镜最重要的部件，并产生样品的图像。数值孔径 A_n 是一个聚光能力的量度，是样品与物镜之间的媒质，即空气或油的折射率 n 和进入物镜的最倾斜光线的半角 θ 的函数：

$$A_n = n\sin\theta \tag{5-45}$$

物镜根据它们的色差改正分为消色差、萤石和复消色差。最普通的物镜是消色差，这类物镜都是对特定的色，例如黄-绿，作球面改正，对两种色，例如红和绿，作纵向色差改正。因此，消色差物镜只能供黑-和-白照像术用，使用黄-绿滤光片从而得出最佳结果。萤石物镜由于使用氟化钙 CaF_2 而不用玻璃而获得色-比球面改正。复消色差物镜是由数个透镜组合构成的，这些透镜也都是用 CaF_2 和特殊玻璃制造的。它们在球面和色改正两者上均达到较高的程度，但由于内反射得出的光强度较低，平物镜对无深浅反差的样品最适用，因而被广泛用于金相学。一般说来，在偏振光中使用的所有物镜都必须没有应变的。对于千倍放大率推荐用油浸，因为在(5-45)式中由于提高 n 就获得较高的数值孔径，这样就改善了分辨率。用阿贝分辨率方程可以估计两点之间的最小可分辨的横向距离 d：

• p. 384 •

$$d = \frac{k\lambda}{n\sin\theta} = \frac{k\lambda}{A_n} \tag{5-46}$$

式中，k 是一个常数，对于发光的点来说是 0.61，对于无光泽的点则为 0.5，倘若这些点都是完全分辨的，对于两个最大发射或散射光之间的强度降低 20%则等于 1。测定分辨率的其它公式是 Zieler(1969)就最大可分辨的放大率表示不同意见时发表的。利用油作浸没媒质也可提高清晰度和色衬度。

焦深 Δz 是焦点位置之间的距离，在这个距离图像显得满意的清晰度可用 Rayleigh 方程来估计

$$\Delta z \doteq \frac{\lambda}{n\sin^2\theta} \tag{5-47}$$

上式与(5-46)式联合可以给出纵向与横向像差之间的相互关系：

$$\Delta z = \frac{4n}{\lambda}\left(\frac{\lambda}{2n\sin\theta}\right)^2 = \frac{n\lambda}{A_n^2} \tag{5-48}$$

在物镜系统后面继续沿着这光程是可能插入另外一些光学附件的，例如滤光片和敏感的色调片(λ/4 片、一级红晶片、石英劈、Berek 补偿器、Nomarsky 棱镜)和另外一些附件使分开传播和不同偏振的光波产生特定的程差，所以只有与检偏振器联合才有用。检偏振器是另一个偏振滤光器或 Nicol 棱镜得出的平面偏振光振动垂直于通过起偏振器的平面偏振光。根据定义，起偏振器产生的光振动垂直于目视场，检偏振器容许水平偏振光透射。不过，检偏振器应当最小能够转动 90°，并应该具有定标刻度。

物镜产生的虚像是放大的，并适合用肉眼或目镜视察。此外，某些物镜缺陷可以用目镜来改正，但目镜就必须与所用的物镜类型匹配。一个独立的连接器是为照像或电视摄像机作记录而设置的。

5.3.1.2 *原理和方法*

明场照明是样品检查的最普通的方法。入射光束通过垂直照明器和物镜垂直于样品投射到样品的表面，并反射返回穿过物镜。表面容貌在相对于入射光束是斜的地点，由于反射线的角比孔径角大导致反射线的强度损失而得出一个比较暗黑的衬度。因而完美的平表面表现如反射镜，而孔隙，粒子脱落后，夹杂物，裂缝和焊合的缺陷，根据它们的很强衬度是容易辨别的。一般说来，坑和隆起可用调焦距来区别，在坑的情况下中心点呈现内反射，而隆起却不是这样。倘若表面不是理想的平，例如，倘若表面存在彼此硬度差别很大的一些相，则较硬的粒子周围就会形成台阶产生一细亮的衬度称为 Schneiderhöhn 线，如果样品与物镜之间的距离加大，则这条线总是移到较软的地区。因而 Schneiderhöhn 线可以用做相的验证。

· p. 385 ·

其它显微组织特征，比如在金属样品中与其化合物比较有强振幅衬度，或由于在各向异性作用的情况下晶粒间界和孪生面是可以看得见的。于是使甚至相邻的不同成分或取向的晶体的反射率或色的细小差别也变成看得见的。虽然人的眼睛辨别衬度和色的差别是非常灵敏的，但论点完全基于印象，无论如何，会有错误的。倘若不同的相是保持接触的，为了能用它们的反射率和色与一个已知的相作比较来辨别其它相，它们中至少有一个必须已确切地鉴定了。反射率和其它光学常数的绝对测量方法都已在 5.2.2.1 节(反射)和 5.2.2.3 节(吸收)介绍了。

陶瓷材料呈现颇弱的反射率，仅靠光学的印象来作相测定几乎是不可能的。另一个缺点是，光被反射和部分透射都到较深的地区，因而在微晶里的内反射是透明物质的特征，是由于在粒子分界面、孔隙或样品表面下方的裂缝的多重反射造成的。偶尔地，表面上的透明粒子被切割成楔状，于是出现牛顿条纹，是由于表面与分界面两者的反射线之间的程差引起的虹色干涉效应，内反射可用偏振光工作而避免或——一个更好的结果——将样品涂上强反射的金属涂层。涂层厚度应当不超过 20—30nm。适合的材料是金和铝。

为了使显微组织面貌，例如晶粒间界和孪生面更加看得见，必须应用蚀刻技术，造成一个人造表面粗糙度(参看 5.4.4 节)，从而提高衬度。

某些显微镜都装配聚光透镜，垂直照明反射镜或孔径光阑，它是能够偏心的，因此入射光束以倾角投射到样品。这方法称为倾斜照明，并使表面粗糙度产生显著的立体外观。因为垂直入射光束的偏移是有限的，故图像的解释是困难的，如果不能得到差分干涉衬度，建议这个方法只用于蚀刻的试样。

暗场照明是优先用来观察粉末样品，或某些表面粗糙度效应，比如孔隙，蚀刻过的晶粒间界或孪生面或不同硬度的相的复合材料或抛光的功效。磨削和抛光处理的人工制品也容易被鉴定。在这个技术中只有倾斜的反射光被物镜收集，而垂直的反射光却被阻挡。结果，明场照明的衬度看来好像被颠倒了，暗黑的地点变成明亮，而明亮的衬度却变成暗黑。

· p. 386 ·

相位衬度是基于微晶较之周围的反射光的相位移效应。相位移的特定程度是折射率、介电常数、入射角和偏振方向的函数(Beyer，1974)。它也可能由光程差生成，即高度为纳

米级的表面台阶。这一技术要求一个特殊的垂直照明器、一套各不相同的物镜和一个λ/4-片以引进一另外的相位移动π/2,它把看不见的相衬转换成可看见的振幅反差。由于观察到的效应不容易被解释,相衬照明的使用价值是有限的,在金相学中差不多完全用干涉衬度技术来替换。

偏振光的反射光束显微术在金相学中是用来观察强各向异性金属的,例如铍、α-钛、锆或铀和某些六角结构的金属化合物相,但广泛用于矿物显微术,因为毫无疑问,它是用光学验证相的一个重要手段。与透射光学显微术相反的最重要条件之一,即光是完全线性偏振的,并在遍及整个视场的同一平面振动,不是在反射光束完成的。倘若入射角与90°不一致,就出现与这一必要条件不符合的情况,这情况总是在观察区的边缘出现。此外,在垂直照器中放置的反射镜上,光线经历一个与0°或180°不一致的相位移,它也产生某一程度的椭圆偏振光。在垂直照器中使用Berek补偿棱镜,而不用平面反射镜,这些光行差是能够避免的(图5-14)。

倘若入射光束是不偏振的,但反射光束是插入检偏振器来检验的,它的偏振状态靠转动载物台和监测反射率是能够观察到的。虽然反射强度与取向有关的变化只有几个百分率,但各向同性的和各向异性的材料是能够区别的。如果在平面偏振光下转动载物台,各向异性物质的反射光的强度和色就呈现变化。它们的反射率在两个极端之间变化称为单径向反射率。这些极端之间的差叫做双反射比或双反射率。如果晶体的切面是垂直于光轴或卷绕轴或另一个特殊切割面,则双反射率就接近于零。反射率、双反射率和它们与波长的依赖关系都是有重要意义的光学常数,并能够用显微光度计测量的。颜色同样地可能由于各向异性的吸收而变化(参看5.2.3.3节)[1]。这个效应称为反射多向色性,并可能是某些相的一个很典型性质。

在正交起偏振器下,就像只用一个起偏振器一样,各向同性的和各向异性的晶体是能够区别的,但各向异性效应显现得更加清楚。各向同性材料通常保持暗黑,而各向异性物质却显示出反射率与方位角有关的变化。因为吸收物质的反射通常产生略为椭圆的偏振光,即使入射光线是完全平面偏振的,故转动晶体约360°时结果是4个位置反射率最小。但也没有完全消光。如上所述,对于双反射比来说特殊取向的切面也会产生准各向同性的变化过程。在某些着色物质中会获得反射多向色性的壮观效应,它甚至能够用油浸没而增强。一个著名例子是蓝铜矿,CuS。当在空气中暴露时,它显示深蓝色;当在油中观察时,与取向有关的色变化范围从暗红到紫色。

• p. 387 •

如果抛光切面用反射光束只作定性评价,起偏振器通常不完全正交,但大约为87°,因为产生的强度用眼睛观察太小了,而且照像曝光时间会超过好几分钟。尤其是陶瓷材料具有的反射率小于10%,用正交起偏振器不能迅速检验。但是,反射率低的金属和陶瓷的各向异性的性能用干涉层增衬就能看得见。衬度增强层可以用反应溅射法由一金属阴极(Pt,Au,Pb,Fe,Al……)在氧气氛中沉积到抛光切面的表面上,或用蒸发法将(ZnS,ZnSe,ZnTe)沉积到抛光切面的表面上。图5-15展示安装在显微镜载物台上的一个增衬室。样品夹具能以这样的方式转动:即使样品朝着玻璃盖,供显微镜检查,或朝着阴极。在

1) 原书为"5.2.2.3节"。——译者注

抽成真空后容器冲注氧气达到约 20Pa 分压。样品与阴极之间施加 2000—2500V 电压、随距离而变。当等离子体放电点燃时电流调节到约为 1—2mA，这样就生成氧化阴极材料取向附生沉积膜(Bartz，1973；Hofmann 和 Exner，1974；Blumenkamp 等，1980)。光学有效层的最佳厚度约为 10—20nm。

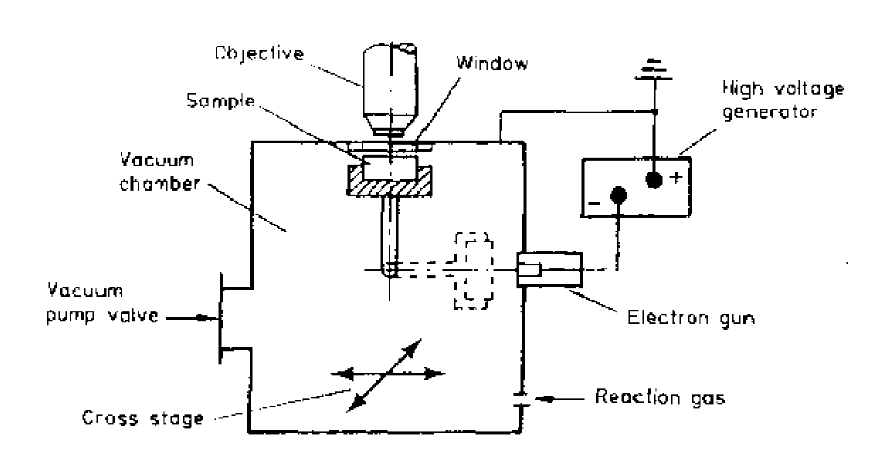


图 5-15 增衬室的概略设计图(仿照 Mills 等，1985)

着色涂层沉积作用的其它可能途径是热着色，即样品在高温在空气中暴露，某些对腐蚀敏感的择优金属相生长取向附生氧化物薄膜(Cathcart 等，1967)，色蚀刻包含有一种反应溶剂促使沉淀层沉积，和阳极氧化意指电解抛光过程中反应薄膜沉积的一种电解方法(参看 5.4.4 节)。

增衬的光学效应是由于入射光束在样品/涂层和涂层/空气分界面多次反射，从而导致一个随层厚度、折射率和样品与涂层材料两者的吸收系数而变的程差引起的。于是某些波长由于干涉而消光，并观察到合成的互补色。因为反射光束的偏振模式以及特定晶体表面的有效光学常数随晶体取向而定(参看 5.2.2.1 节)，强大衬度甚至在单相材料中会观察到。由于它们的弱反射率和比较低的折射率，对于陶瓷来说这些效应不像金属那样好，但是，倘若满足下列条件，还是能获得满意的结果：陶瓷相应呈现高吸收，还是以不透明材料为好。铂、铁、铅或冰晶石(Na_3AlF_6)都是最适合的涂层材料。厚度应该不超过 5nm。

• p. 388 •

差分干涉-衬度照明与斜照明相似，广泛用来达到表面形貌的立体印象，但要求使用偏振光。在已通过垂直照明器之后，平面偏振光束进入一个 Nomarski 棱镜，它是一个改进的 Wollaston 棱镜，分裂成两个具有程差 Γ_1 的垂直平面偏振波(图 5-16)。然后两条光线在样品表面两个隔开的点反射。由于这些点的高度不同，而叠加了另一个程差 Γ_{top}。此外，如果这些反射点都坐落在不同折射率的化合物，或不同取向(Γ_n)的粒子上，则又引进了相位移。在再进入棱镜时另一个程差 Γ_{refl} 被加到该两光线上，但在再结合后只是具有 $\lambda/2$ 奇数多重性总程差 Γ_{total}

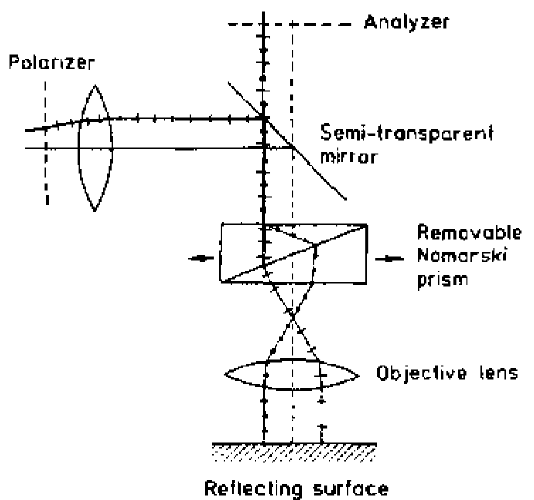


图 5-16 光穿过 Normarski 棱镜的偏振模式

$=\Gamma_i+\Gamma_{top}+\Gamma_n+\Gamma_{refl}$的波通过检偏振器。在对称的情况下，入射和反射光束经由 Normarski 棱镜产生的程差是相等的，穿过检偏振器的光的强度是形貌和光学常数引起的程差的函数。倘若 Nomarski 棱镜能够偏心的，则 Γ_i和 Γ_{refl}能够成为不相等的，而使总程差增大，从而提高色衬比。实际上，差分干涉衬度显微术应该在蚀刻的样品中进行。

· p. 389 ·

着色表 5-1 中介绍了用各种增衬技术制备的某些显微组织。图 1 展示经过反应溅射 Pt/O_2 处理的时效 NbAl40 合金，用正交起偏振器拍摄的。注意色与取向有关的变化。图 2 是铸态 Al-Fe 合金显微组织，它包括在 Fe_2Al_5 基体（粗大紫色和灰蓝区域）中有一些 Al_2Fe 片晶（黄色、褐色、红-褐色），Pt/O_2 涂层，平行起偏振器。注意由于各向异性效应引起色的巨大变化，该两个相都是四方结构。图 3 是 Pd16.5In16.5Sn(at.%)合金是用过硫酸铵和氰化铁溶液及氧化铝蚀刻-抛光法制备的。后来用铁在 O_2 气氛中溅射增衬法使马氏体转变的 $Pd_2(In,Sn)$相清晰地显露。Pd27In 合金的铸态显微组织示于图 4。用 In 阴极在 O_2 气氛中溅射增衬显现黄-褐色的初生 Pd_3In 晶体内部有条带状马氏体。注意取向衬比。基体是由 Pd_3In-Pd_2In 共晶构成，它也进行马氏体转变（绿色薄片）。是在硫代硫酸钠-铁氰化钠溶液中进行振动抛光制备的。图 5 是用 Klemm Ⅲ 溶液蚀刻-抛光的青铜。在图 6 中，检测由于重复冷却和加热处理在粗大孔隙附近地区钼-镍固溶体的晶粒长大。因为成分略有变化用冲击抛光和后来的 Murakami 蚀刻使粗化的中间阶段成为看得见。一种陶瓷材料——YB_aCuO 超导体——示于图 7。孪生是从烧结温度冷却时由于正交向四方转变引起的。材料是小心地磨削，因为它在水中的递降分解作用而在油中抛光。截面图是在正交起偏振器下没有用任何增衬方法拍摄的。经过固态烧结、磨削、抛光和用 Klemm Ⅰ 溶液蚀刻的涂上 Ni 的 Fe 粉末烧结块形成的显微组织示于图 8。注意白色 Ni-相沿着显色的 Fe 颗粒的晶粒间界扩散，因而使烧结块崩裂。

5.3.2 透射光学显微术

透明材料的光学显微术使用透射光束是地球科学的一个非常有基础的领域，并已成为岩石和矿物的地质学和矿物学的品质鉴定的最重要手段。

透射光学显微术的应用当然不限于天然物质，而且对人工生产或改进的透明材料，例如高级陶瓷、玻璃和聚合物也提供宝贵的数据。与使用反射光束的光学显微术比较起来，透射偏振光获得的图像能够作出更定量地判断，因为观察效应都是很容易测定和推断的。

5.3.2.1 显微镜装置

一般说来，就一些基本构件，例如光源、照明系统、光阑、起偏振器和其它滤光片、物镜和目镜而言，透射光显微镜的构造与使用反射光的相似。因为这些部件已在 5.3.1.1 节中广泛地叙述了，以下的介绍将集中在透射光显微镜的一些特殊部件和它们如何操作上。

首先，因为样品总是受到透射，因此都是放在起偏振器、旋光附件和检偏振器之间的直射光束中，只有竖立仪器比较好。样品通常是由变薄的或压制的玻片盖住已粘到玻璃板上的目的物构成的，或是由散布在两玻璃板之间的粒子在同一平面内排列，并浸在一已知折射率的液体中构成的。因此只有无应变的平物镜才是有用的。作偏振光检验必不可少的是：载物台全部可转动约 360°；显示出精密刻度，并能够在任何位置锁住。新式显微镜

• p. 390 •
• p. 391 •

（着色）表 5-1　反射光学显微术

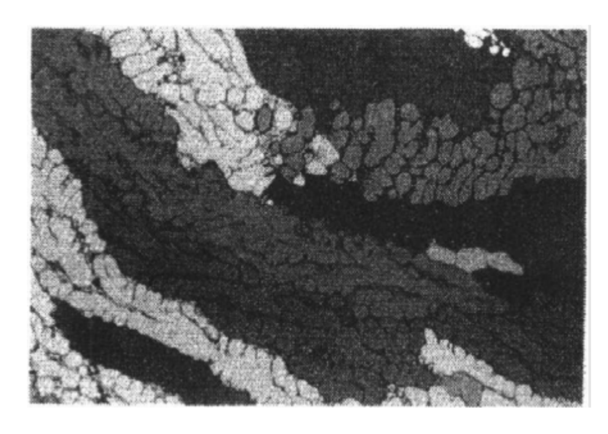


图 1　退火的 NbAl40 合金，Pt/O_2 增衬。（经 K. Kaltenbach，U. Täffner 同意）

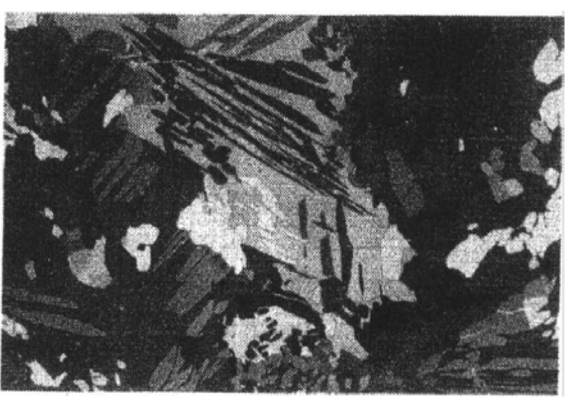


图 2　铸态 Al-Fe 合金：Pt/O_2 增衬；黄色等轴晶粒和淡红褐色板片 $FeAl_2$；蓝色和灰色基体相：Fe_2Al_3（由于各向异性效应造成不同着色）。（经 R. Laag，L. Täffner 同意）

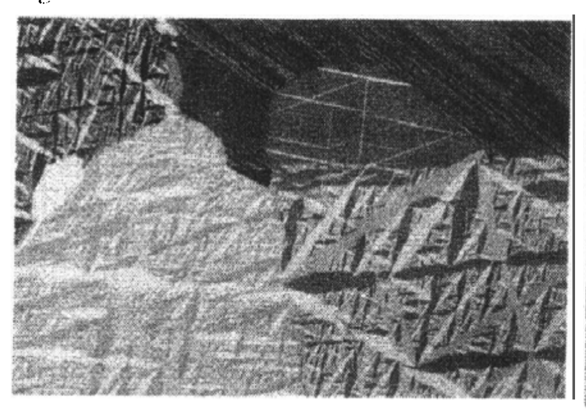


图 3　PdIn16.5 合金：具有马氏体薄片；Fe/O_2 增衬。（经 E. Schmidt，U. Schäfer 同意）

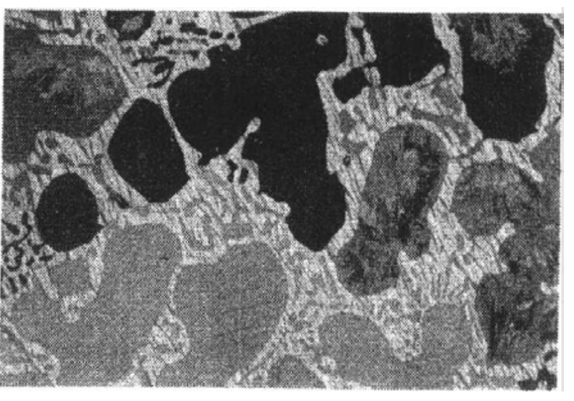


图4　铸态 PdIn27 共晶合金基体中有马氏体和枝晶：Pt/O_2 增衬，偏振光。（经 G. Müller，V. Carle 同意）

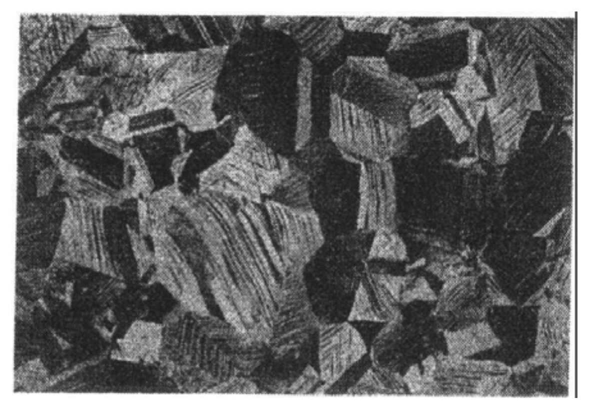


图 5　青铜有孪晶和马氏体，用 Klemm Ⅲ 着色蚀刻，偏振光。（经 U. Täffner 同意）

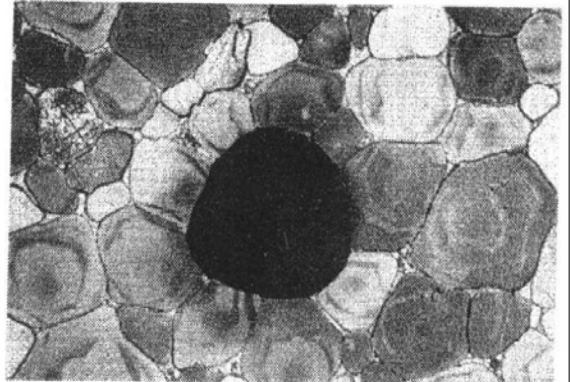


图 6　Mo 粉末用 Ni 液相烧结、重复烧结和冷却循环三次，冲击抛光和 Murakami 试剂蚀刻；注意晶粒长大的三个不同阶段，使形状得到调节和中心孔隙致密化，晶粒间界有残留的 Ni.（经 K. Kang，U. Täffner 同意）

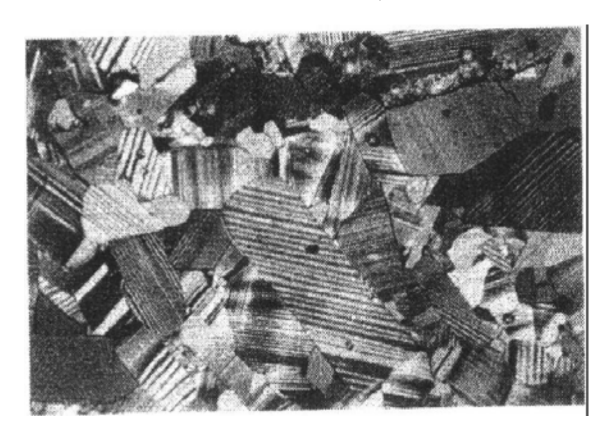


图 7　YBaCuO 超导体材料从制造温度冷却时由于四方向正交转变引起多重孪生、偏振光。（经 M. Aslan，U. Schäfer 同意）

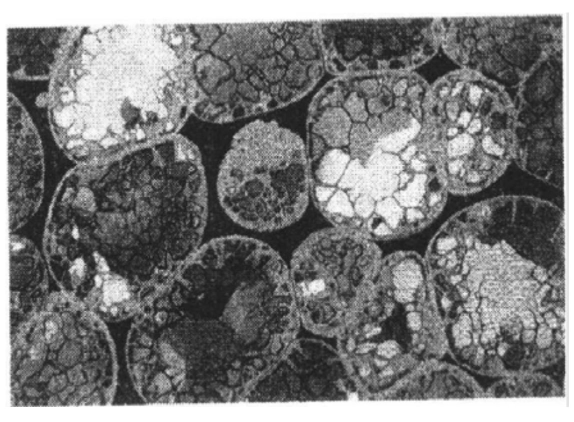


图 8　有 Ni-涂层的多晶球状 Fe，用 Klemm I 着色蚀刻，注意由于晶粒间界被 Ni 渗入引起 Fe 粒子崩裂。（经 W. A. Kaysser，U. Täffner 同意）

提供保证在转动约 90°时自动锁住。供某些应用，例如对单晶与方向有关的折射率测量，或作定量织构分析，可多轴向转动的万能载物台都可买到，它容许将样品转到想要的任何方向。供观察与温度有关的反应，能够加热或冷却的载物台也已经生产了。

• p. 392 •

不同于反射光束显微镜的照明系统，透射显微镜装备有聚光透镜的附加向外摆动的辅助系统，并在起偏振器与样品之间安放一个可变光阑，这个部件能够对中心和聚焦，为试样提供聚光照明。与反射光学显微术比较起来，这附属装置不仅用来提高物镜在高放大倍数产出的光强度（Köhler 照明），而且也有特殊的实际意义：会聚光束检验使同时在不同角度观察样品成为可能，而正常照明却用几乎平行的光束来操作。对于所谓锥光偏振观察来说，一个可移动的把显微镜变换成在无限远聚焦的低放大倍数望远镜的 Amici-Bertrand 透镜放在检偏振器与目镜之间。这意味着观察者是透过样品看，而不是看样品。倘若一个各向异性物体在高放大倍数（大的数值孔径）下在正交起偏振器之间作检验，那样就能看到一个能提供有关光学特征和晶体对称性数据的干涉图像。图 5-17 图解说明直接（保真）和锥光偏振视图的光程。

最后，一些光学附件，例如补偿器（λ/4 片、石膏片、Berek 补偿器、石英劈等）都是比作反射光显微术使用得更广泛。在物镜与检偏振器之间，相对于起偏振器和检偏振器的振动平面成 45°角设置一个或更多的槽沟，供插入这些附件之用。

5.3.2.2　原理和方法

• p. 393 •

明场照明是用来辨别半透明材料的色和分界面以及区别半透明和不透明物质。如同 5.2.3.3 节[1] 所讨论的那样，色是某些波长选择吸收造成的，并会随吸收晶体的取向而变化。因为起偏振器在任何一种照明技术中从来没有被卸掉，故一些与取向有关的效应，例如多向色性能够很容易观察到。因两个相邻材料之间的折射率不协调而引起的折射和反射效应造成的分界面变成看得见了。举个例来说，玻璃和陶瓷中的裂缝很容易被认出，这

1）原书为“5.2.2.3 节”。——译者注

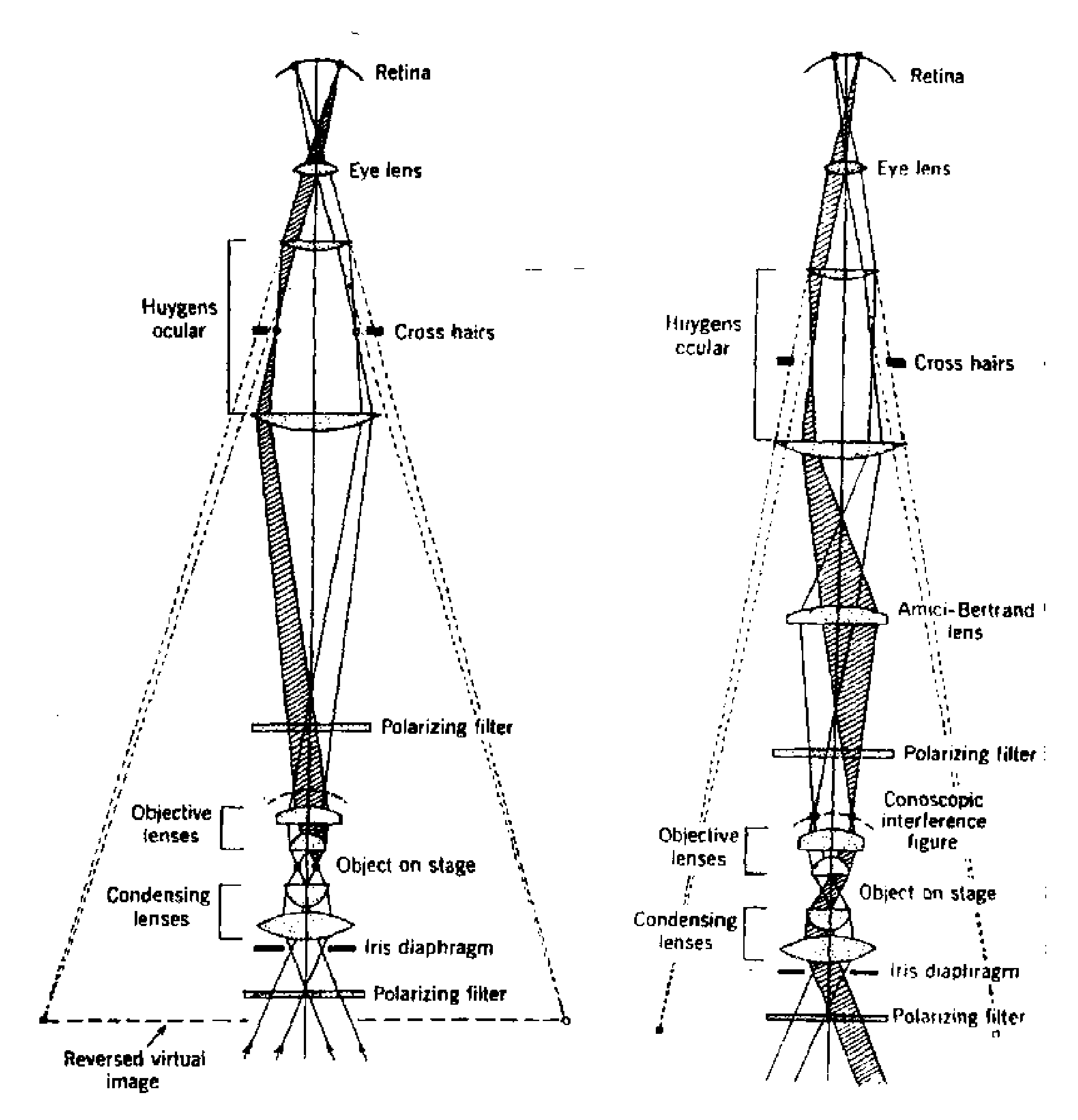


图 5-17 保真视图(左)和锥光偏振视图(右)的光传播;
虚线表示折射和反射线(按照 Wahlstrom,1979)

是由于光从物质到渗入来的空气的转折,但同样成分的材料由于取向效应晶粒间界也能够清楚地看得见。另一个例子是不互溶的液体的混合物,比如水和油。

由于折射、正常反射和甚至全反射,光被分界面散射终于造成强衬比,这一事实被用来测定折射率 n。因为光总是向折射率较高的材料散射和折射的,像孔隙或夹杂物之类的光学不均匀性,附近观察到的一条细亮线叫做 Becke 线,如图 5-18 所示。它可以看做在有较高折射率的物体上面起产生会聚光线的透镜的作用。然而,倘若由物体略为升高镜筒时图像在焦点外,则 Becke 线总是向 n 较高的媒质移动。这意味着相对折射率是能够用肉眼区别的。如果材料的碎片浸没在已知折射率的液体中作检验,并重复承受比较分析,就可获得 n 的绝对值。倘若浸没媒质和晶体两者的折射率彼此接近,则分界面衬比变得越来越弱。如果使用单色光,当两折射率相互匹配时,则轮廓完全消失,碎片成为看不见。在白光

中由于色散在特定波长时才能得到折射率相等，既然全部波长仍进行折射和反射，故能呈现略为显色的轮廓。因为它们随 Δn 很细小的改变而变化颇有特色，所以可以利用它们来精确测定具有精密度为 ± 0.001 数量级的 n。折射率必须与它们在其中量度的波长相联系。

• p. 394 •

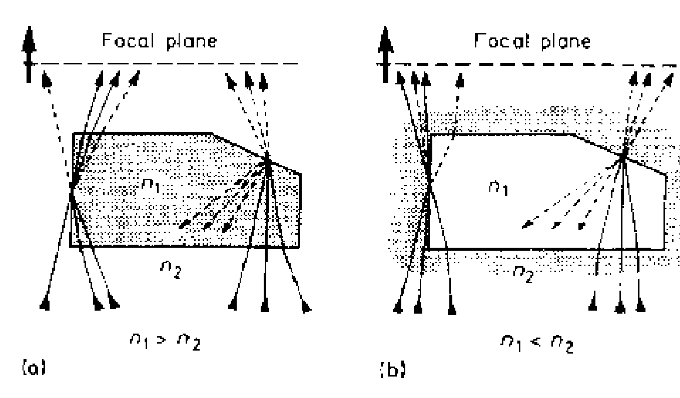


图 5-18　在光学不均匀性附近单色光传播产生的 Becke 线[(a)：$n_1 > n_2$，(b)：$n_1 < n_2$]；按照 Wahlstrom (1979)重新绘的

在各向异性物质的情况下，要测定两或三个折射率必须依靠晶体学系统。倘若光率体相对于晶体碎片，例如小面、解理面或孪晶间界的形态有清楚的依据，这些依据应该是以在正交起偏振器所观察到的光轴消光角或取向为基准，那样就能很容易完成。双折射的数值是由所测出的最大和最小折射率之差得到的。

适合的浸没媒质列于表 5-3，West(1936)曾报导了另外一些材料。尤其是一些高折射率的液体或熔体都是相当毒的，应当极为小心地使用。通常，浸没媒质的实际温度是必须考虑的，因为 n 每 K 约变化 0.0007。

• p. 395 •

表 5-3　选作浸没媒质的折射率[589nm(Na_D)]。

物质	折射率(20℃)	色散	备注
真空	1.00000		
空气	1.000294		
水(去离子)	1.333	微小	溶解氯化物和某些硫酸盐
丙酮	1.357	微小	溶解许多矿物质
乙醇	1.362	微小	
丁酸甲酯	1.386	微小	
戊酸乙酯	1.393	微小	
戊醇	1.409	微小	
煤油	1.448	微小	
四氯化碳	1.460	微小	
俄罗斯白油	1.470	微小	
美洲白油	1.477	微小	
苯	1.502	微小	有毒
氯苯	1.525	微小	剧毒
丁子香酚	1.541	中等	有毒
一溴代苯	1.560	中等	有毒
溴仿	1.590	中等	有毒
肉桂油	1.606	中等	
一碘代苯	1.620	中等	有毒
一氯代萘	1.626	中等	有毒
一溴代萘	1.658	中等	有毒
二碘甲烷	1.737	强烈	有毒
硫饱和二碘甲烷	1.778	强烈	有毒
碘化锑饱和二碘甲烷	1.868	强烈	有毒
硫	1.998	很强烈	
硒	2.72	很强烈	剧毒

因为测定折射率的浸没法要求 20—500μm 数量级的细粒子，它不能应用到大晶体或

宝石上去。考虑到这一情况现已建造了折射计，用它来测量全反射临界角，即，Brewster 角。这些和其它方法已由 Wahlstrom(1979)广泛讨论了。折射率也能够从物质的化学成分来估计。Gladstone 和 Dale 曾以实验为根据指出，n 是物质的折射能 K 和它的密度 ρ 的函数，此处 K 是化合物中特定元素的质量分数 m_i 乘这些元素的比折射能 K_i(按氧化物公式给出)：

$$n = \rho K + 1 \quad 当 \quad K = \sum K_i m_i \tag{5-49}$$

由测量简单金属氧化物的折射率，来计算特定离子的折射能，从而能够构成更复杂化合物的折射能。于是，固溶体系中某些元素的质量分数是能够测定的。举例来说，Fe^{2+}和 Fe^{3+}的折射能分别是 0.169 和 0.308(Jaffe,1956)。

洛伦兹和洛伦茨根据光与原子的电磁相互作用引进偶极矩，建立了一个公式。如果吸收是可忽略的，则(5-50)式成立：

$$\frac{n^2 - 1}{(n^2 - 2)\rho} = \frac{4\pi}{3} e^2 \xi N = K \tag{5-50}$$

式中，e 是电子电荷；ξ 是与频率有关的因子；N 是单位体积的原子数。代入晶胞体积 V、化合物中特定元素的原子数 N_i 和该元素的离子折射率 R_i，洛伦兹-洛伦茨方程给出：

$$\frac{V}{1.6602} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum N_i R_i \tag{5-51}$$

• p. 396 •

原子或离子折射率的数值在特定的物理和化学手册中列出(例如，Batsanov，1961；Allen，1956；McConnell，1967)。如同晶场理论所预测的那样，无论如何，离子与光的相互作用不仅取决于特定种类，而且还取决于晶体学环境，即配位壳层与原子间距离的配合体。不过这两个方程与测量的离子物质的平均折射率或多或少相符。

有关透明物质的最有用数据涉及晶系和材料验证的其他特征，孪生、取向、织构和应力是用正交起偏振器显微术得到的。根据 5.2.3.2 节，各向同性，即非晶或无约束的立方物质，对透射光束来说，只要所有取向保持暗黑就能很容易和各向异性材料区别，而各向异性晶体却具有唯一截然不同的各向同性方向或准各向同性，就是倘若透射光束传播与光轴平行。在所有其它入射情况下，光束击中之处的光率体的截面给出的是一个椭圆，它导致传播的波分裂为不同速度和偏振模式(双折射)在垂直偏振平面上振动。通过检偏振器，两条射线由于程差 Γ 以及波矢振动方向重叠而复

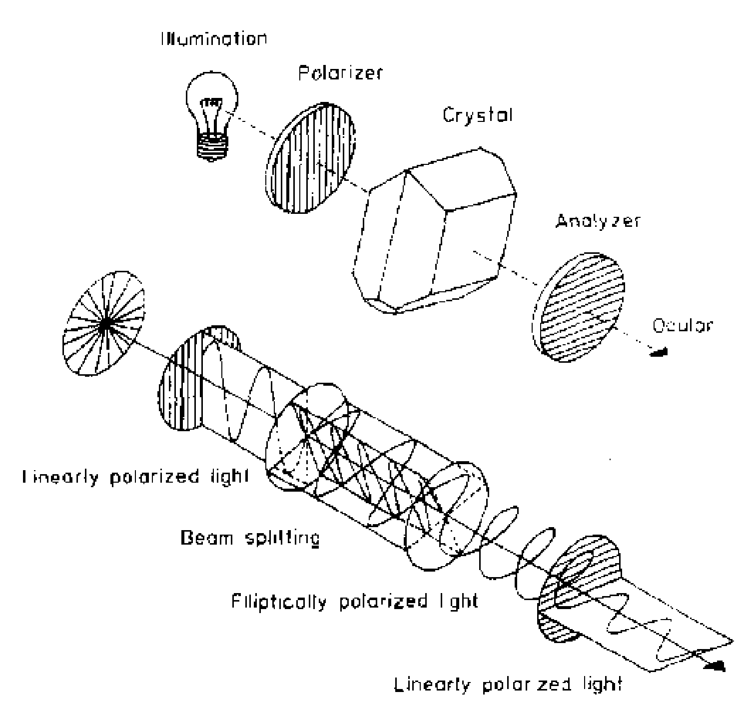


图 5-19　穿过各向异性晶体的平面偏振光的分解和干涉

合。因为合成的射线只有水平振动分量能透过(干涉),生成的平面偏振光的波长和振幅不同于入射晶体的射线。这些效应的原理都在图 5-19 中用图解说明了。

现在很明显,观察到的波长 λ 和强度 I 都是下列五项的函数:(1) 入射光束(通常是白光)的波长;(2)晶体的光学性质,比如光率体的大小和对称(双折射的程度)和吸收系数;(3) 晶体的相对取向,即光率体对于透射光束的相对取向;(4) 光率体相对于起偏振器和检偏振器的取向;(5) 试样的厚度。这些依赖关系将在下面的段落中叙述。

从起偏振器出来的平面偏振光与晶体的相互作用,取决于与透射光束垂直的光率体的特定截面。忽略吸收和色散并假定入射光是平行的,这任意截面是一个以 $n_{\alpha'}$ 和 $n_{\gamma'}$ 为主轴的椭圆。意思是晶体的这一横切面呈现部分双折射 Δ' 为

$$\Delta' = n_{\gamma'} - n_{\alpha'} \tag{5-52}$$

结果形成两个以速度为 $v_1 = c/n_{\alpha'}$ 和 $v_2 = c/n_{\gamma'}$ 分别传播的射线。横越厚度 d 的晶体片的时间由下式给出:

$$t_1 = d\,\frac{n_{\alpha'}}{c} \qquad t_2 = d\,\frac{n_{\gamma'}}{c} \tag{5-53}$$

因而两射线之间的程差为厚度 d 的函数

$$\Gamma = (t_2 - t_1)c = (n_{\gamma'} - n_{\alpha'})d = d\Delta'$$
$$[\Gamma \text{ 用 nm}, d \text{ 用 mm}] \tag{5-54}$$

• p. 397 •

在光率体截面主轴相对于起偏振器和检偏振器的任意取向,离开晶体的波的特定偏振模式,以及在检偏振器后面观察到的光束的强度,可由入射波矢 $\boldsymbol{k}$ 分解为矢量 $\boldsymbol{k}_1$ 和 $\boldsymbol{k}_2$ 在晶体内沿着主轴振动而获得

$$\boldsymbol{k}_1 = k\cos\varphi \quad 和 \quad \boldsymbol{k}_2 = k\sin\varphi \tag{5-55}$$

φ 是 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}_1$ 之间的角。意思是离开各向异性晶体的光是两个因双折射而有程差、及因振动平面转动而有振幅差的波构成的(图 5-20)。把这一事实考虑进去两个波是可以用矢量加法重新组成的。虽然必须考虑两个波原来是互相垂直的振动,而且是分开传播的,但在物理上仍可被说成是适合作波动和传播的矢量分析的椭圆、圆或平面偏振光。当 $\varphi = 45°$ 时,合成波的偏振模式随程差而变的情况都列于表 5-4。更详细研究任意 φ 的偏振模式的矢量分析已由 Wahlstron(1979)介绍了。

表 5-4 离开各向异性晶体的波的偏振模式(假设:入射光束是垂直平面偏振的,光率体横截面的主轴相对于起偏振器倾斜成 45°)

Γ	偏振模式
$m\lambda$, $m=0,1,2,3\cdots$	垂直平面偏振
$(m-\frac{1}{8})\lambda$	椭圆偏振,顺时针方向旋转
$(m+\frac{1}{4})\lambda$	圆偏振,顺时针方向旋转
$(m+\frac{3}{8})\lambda$	椭圆偏振,顺时针方向旋转
$(m+\frac{1}{2})\lambda$	水平平面偏振
$(m+\frac{5}{8})\lambda$	椭圆偏振,反时针方向旋转
$(m+\frac{3}{4})\lambda$	圆偏振,反时针方向旋转
$(m+\frac{7}{8})\lambda$	椭圆偏振,反时针方向旋转

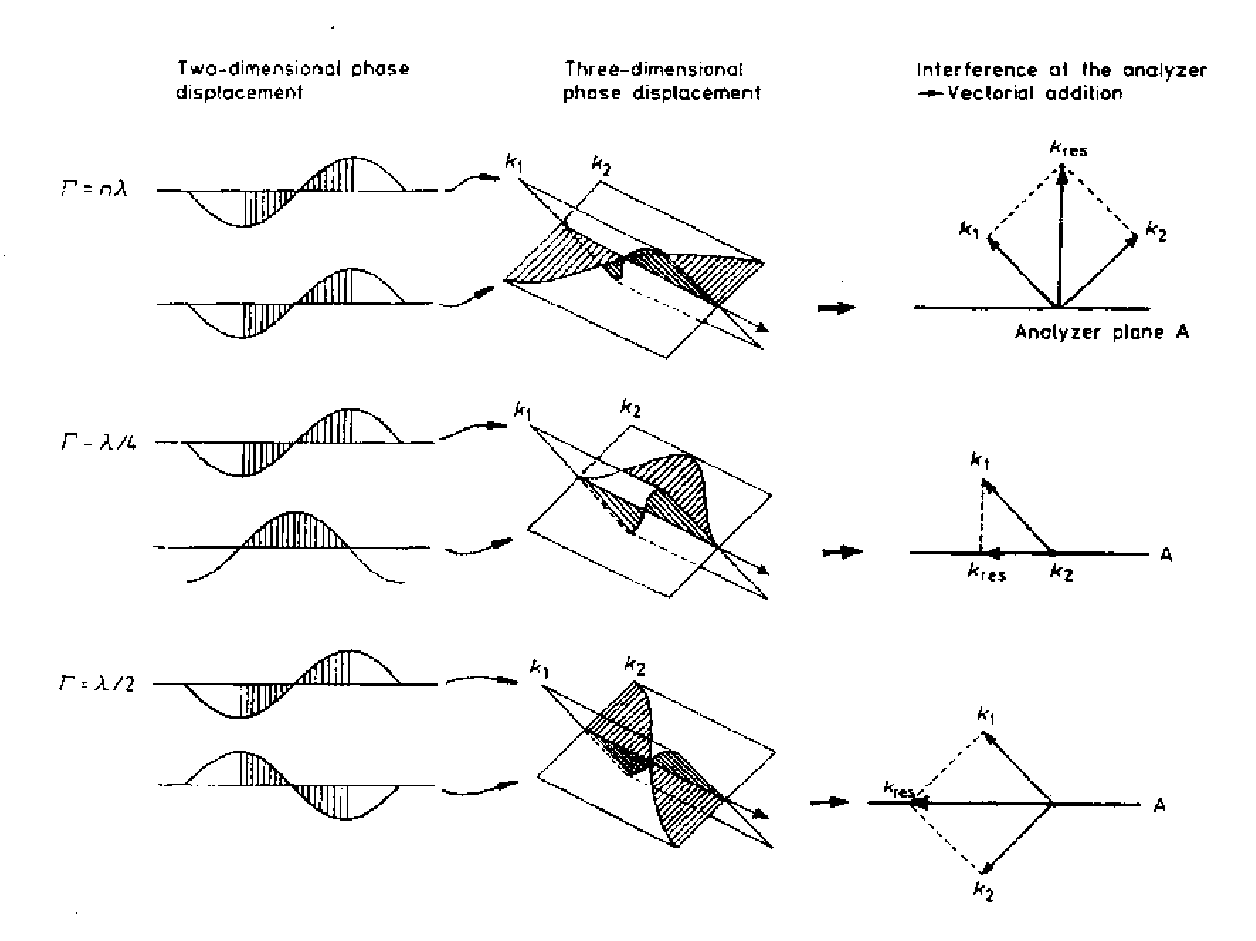


图 5-20　垂直振荡的平面偏振波的线性位移和检偏振器平面上 $\boldsymbol{k}$ 的矢量加法：
不同于线性干涉，$\Gamma=n\lambda$ 时获得消光；$\Gamma=\lambda/2$ 时强度最大

因为从晶体出来的波可以看作是相干的并在同一个平面上，所以这些波在检偏振器可能干涉。分量投影到检偏振器平面给出

• p. 398 •

$$\boldsymbol{k}_1^A=\boldsymbol{k}_1\sin\varphi=\boldsymbol{k}\sin\varphi\cos\varphi \text{ 和 } \boldsymbol{k}_2^A=\boldsymbol{k}_2\cos\varphi=-\boldsymbol{k}\sin\varphi\cos\varphi \tag{5-56}$$

因为起偏振器和检偏振器的振动平面是互相垂直的，$\boldsymbol{k}_1^A$ 和 $\boldsymbol{k}_2^A$ 是相同的长度，但方向相反，在检偏振器可能呈现完全消光。但就晶体后面 $\boldsymbol{k}_1$ 和 $\boldsymbol{k}_2$ 之间的相位差 δ 来说

$$\delta=\frac{2\pi}{\lambda}\Gamma=\frac{2\pi}{\lambda}(n_{\gamma}-n_{\alpha})d \tag{5-57}$$

（λ 是真空波长），用强度 $I_i=|\boldsymbol{k}_i|_{max}^2$ 代入给出

$$I^A=I_1+I_2+2\sqrt{I_1I_2}\cos\delta \tag{5-58}$$

联合(5-57)式和(5-58)式得出检偏振器后面观察到的强度所谓菲涅耳公式

$$I^A=A^2\sin^2 2\varphi\sin^2\frac{\delta}{2} \tag{5-59}$$

因而强度依赖于 φ 和 δ，由于 $\sin(\delta/2)=0$ 和 $\varphi=0$ 或 $\varphi=\pi/2$，即如果在晶体后面的合成波的振动平面都是平行于起偏振器和检偏振器，则就导致消光。在 $\sin^2 2\varphi=1$ 和 $\varphi=\pi/4$ 时，即处在 45°位置就得到最大强度(图 5-21)。从几何图形上来讲，在消光位置光率体的一个主轴是平行于起偏振器的，于是光束没有分裂，但未受影响的透射光束，却因此而被检偏

振器完全阻挡了。

得以观察的强度分别为 $\varphi \neq 45°$ 和各不相同的 Γ 或 δ，由于相消干涉和相长干涉导致特定波长 λ 在 $\Gamma = m\lambda$（即，$\delta = 2m\pi$，$m = 0, 1, 2 \cdots\cdots$）时得到消光，而该波长当 $\Gamma = (2m+1)\lambda/2$[即，$\delta = (2m+1)\pi$]则得到最大强度。

• p. 399 •

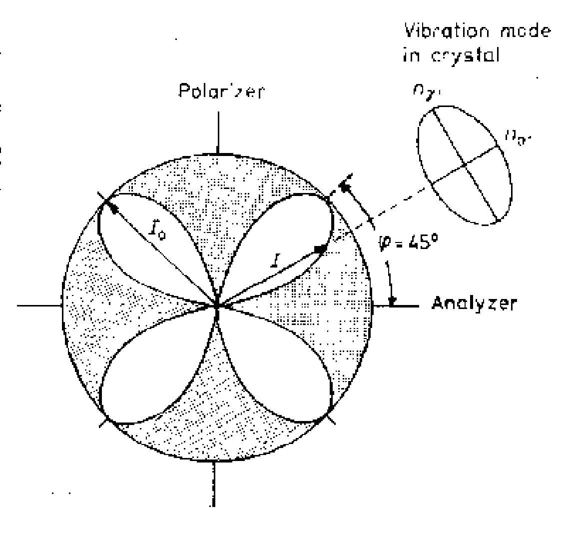


图 5-21　双折射晶体在正交起偏振器之间转动时与方位角有关的透射光强度的指针图

对半透明晶体的品质鉴定和验证来说，上述一些效应都是很有用的。由于晶体在载物台上围绕入射光束转动时四个位置消光得出光率体主轴的确切位置，只要晶体显示出清楚的形态特征，例如小平面，棱边、孪晶、解理面、附生夹杂物或涂层，它相对于晶体轴的取向就可以确定。对于高对称的晶系，例如三角、四方、六角和正交晶系，最少有一特征标志应与光率体的主轴平行（直消光）。在这些晶系中只能看到棱锥形的小平面的情况称为对称消光（图 5-22）。在单斜和三斜晶系中光率体相对于晶轴可能是倾斜的（倾斜消光，参看 5.2.3.2 节）。晶体轴，例如 a 和主轴，例如 X 之间的角称为消光角，编排成例如"$X \wedge a$"。由于光率体的取向是晶体化学成分的一个很敏感的量度，消光角就广泛用来验证固溶体系列的成员，例如长石和辉石矿物族。冷却时从溶体共晶生长的析出物的化学成分可能随温度和液线成分而变，因而构成数条不同的消光角的带。例如，着色表 5-2 中图 1 展示火山源的含 Ti 辉石晶体在正交偏振器下清晰看得见的带结构的显微照片。有嵌镶结构的晶体呈现特定的弓形漫射消光叫做波状消光。倘若晶体显示出光轴色散，则在一个晶体位置仅仅除某一波长之外没有完全消光。因此，在转动晶体时互补色就变成看得见的，给出浅蓝-灰色或灰-褐色印象称为异常消光。

如果出现针状晶体的葡萄状聚合体，或团例如像晶化的玻璃和玻璃陶瓷中那样，则交叉消光就成为看得见的。因这些聚合体中的一些晶体总是处于消光状态，有分枝的黑十字

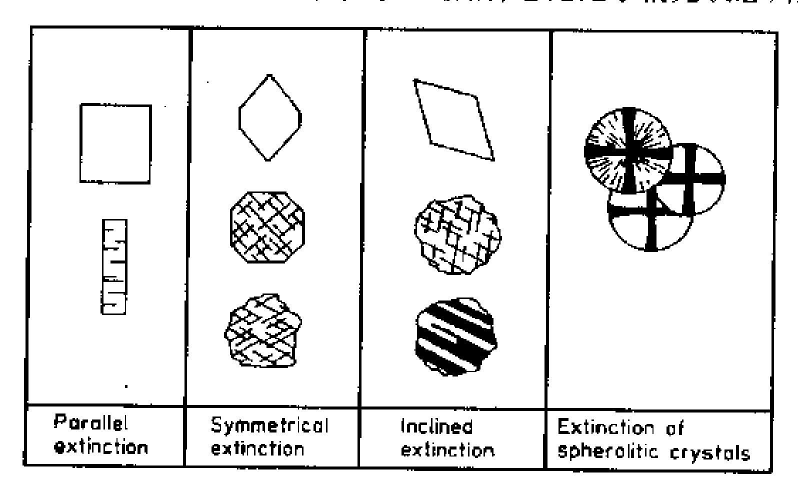


图 5-22　消光定律得出晶体对称的证据

与起偏振器和检偏振器平行在转动试样时不消失。在任何位置都不呈现消光的聚合体可能是由很多十分细小的粒子构成的，它们重叠从而导致累积双折射，叫做聚合极化。

• p. 402 •

实际上，程差是与晶体厚度 d 和双折射 Δ 成正比的，如果晶体的光学常数和它的取向均已知，也就是如果 Δ' 已知，就可以利用程差来测量厚度，或者另一方面，如果厚度已知，就可以用来识别未知相。如同 Γ 在特定波长 λ，在 $\Gamma=m\lambda$ 时导致消光而在 $\Gamma=(2m+1)\lambda/2$ 时强度最大一样，白光从入射装置出来的某些波长，在给定厚度 d 被衰减或变弱。最后所得到的互补色称为干涉色，因而是厚度和双折射的一个很敏感的函数，把它们编绘在所谓 Michel-Lévy 曲线图中，它通常是印刷成着色的和程差用 nm，厚度用 mm 或 μm，及双折射程度的相互关系图表(图 5-23)。这也是为什么地球科学的样品厚度标准化为 20—30μm，这样就使矿物的验证更容易得多。

(着色)表 5-2　透射光学显微术



图 1　火山岩中的钛辉石晶体因角度不相同的斜消光而有带结构(晶粒长大过程中化学成分变化)；+起偏振器

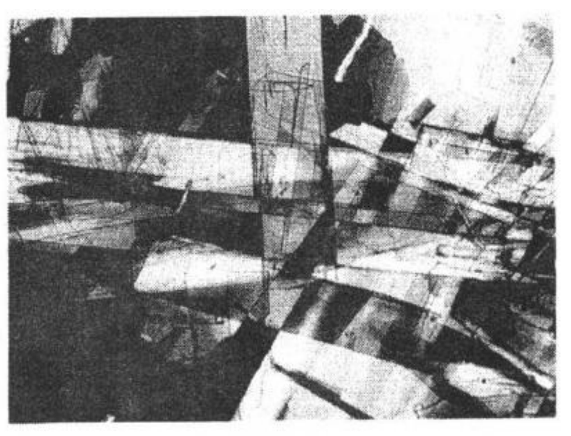


图 2　MoO_2 重叠晶体；注意干涉色由于取向和厚度不同而变化；+起偏振器

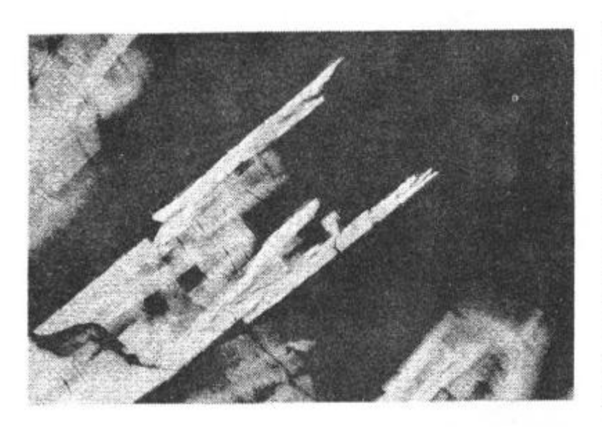


图 3　堇青石晶体长成为玻璃状的相，由于体积度变化而发生裂缝；注意伸长的负特性；+起偏振器，补偿器 551nm

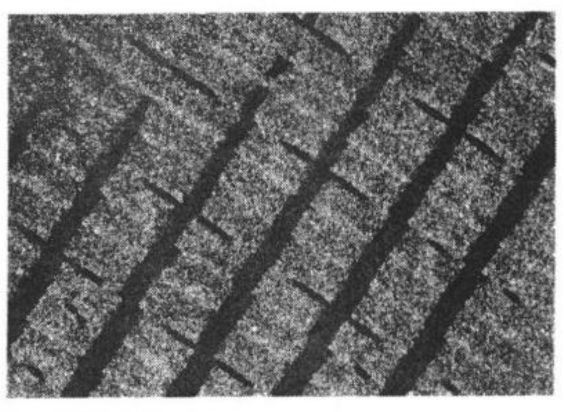


图 4　狭带注浆成型的氧化铝-莫来石，以不透明 Mo-导体丝作多层衬底；+起偏振器，补偿器 551nm

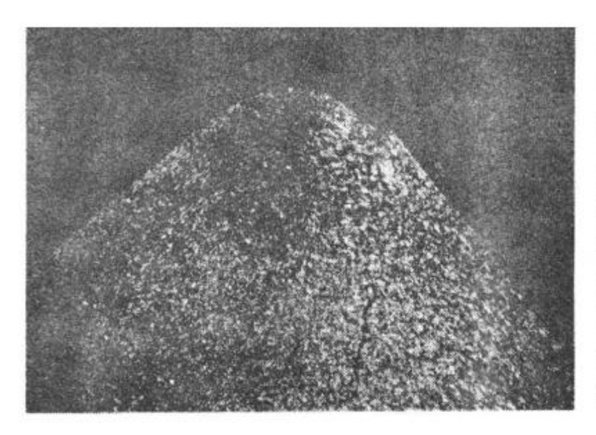


图 5 注射成型的氧化铝棒的边;注意由于流纹织构引起的干涉色变化;+起偏振器,补偿器 551nm

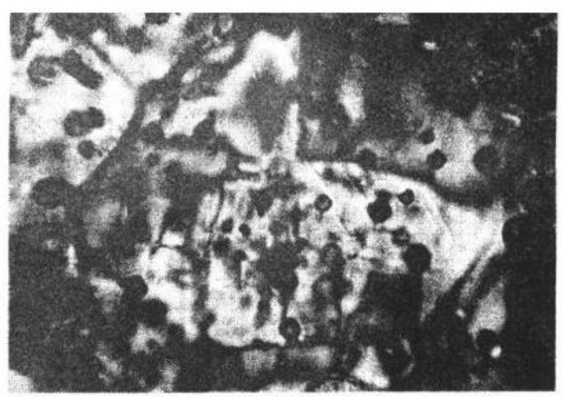
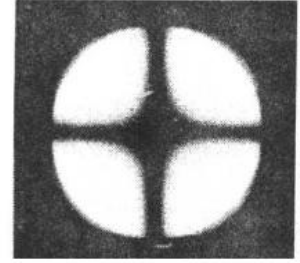
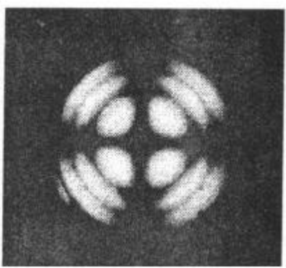
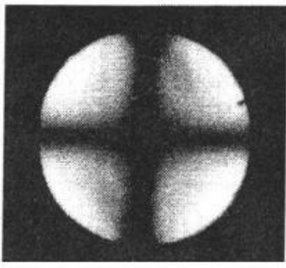


图 6 在立方 Mg 部分稳定的氧化锆中应变诱生的双折射是由于不溶解的 MgO 粒子和孔隙(黑斑点)引起的。注意二阶着色是可以产生的,对角亮线是形变图样,细正交网状条纹是由于外延生长共生的四方 ZrO_2 沉淀物引起的;+起偏振器







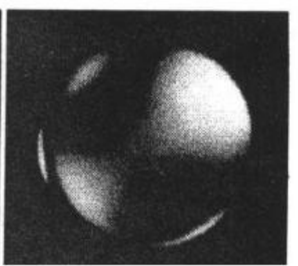


图 7 锥光偏振图像:(a)α-SiC(六角、单轴),薄切片晶体;(b)α-SiC 厚单晶、注意等色线条纹;(c)α-SiC 和(a)一样叠加补偿器(光正);(d)钛辉石(双轴)具有光轴色散($r<v$)

• p. 403 •

由于截然不同的波长的正弦式强度增减的叠加,而产生以 551nm 程差整数重复地出现紫红色显色作用的干涉色周期变更,干涉色的顺序可以排成好几级。第一级分别以 $\Gamma=0$,即 $d=0$ 或 $\Delta'=0$ 开始,也就是黑,其次是暗灰色(40nm),淡紫灰色(97nm),浅绿色(234nm),黄色(306nm),橙黄色(470nm),红色(536nm),紫红色(551nm)。第二级系列由紫色、靛蓝色、蓝色、绿色、黄色、橙黄色和红色构成,基本上具有同样的次序,但是更清晰更明亮,而在更高等级时却由于波长、程差和发光度的无规律混合造成颜色间隔越来越微弱。最后看得见的是所谓较高级的白光。

既然借助某些经验干涉色可以用来验证多相材料中的化学化合物及其取向,则材料样品或细切片的厚度就必须规定。在地球科学中,这一规定是根据最普通的矿物,石英,必须薄到外表呈现出有点儿浅灰色,厚度恰好是 20μm。如果较小的微晶直径大致与样品厚度相同,从而可能产生相加或相减的干涉,那么色彩印象就可能变化很强烈。这暗示就机理上的原因来说,随着晶粒度减小,陶瓷材料中性质不同的粒子的检验变得越来越困难。因此,切片的厚度必须适应所要求的信息,必须考虑到干涉色的强度和亮度随厚度减小也减小。

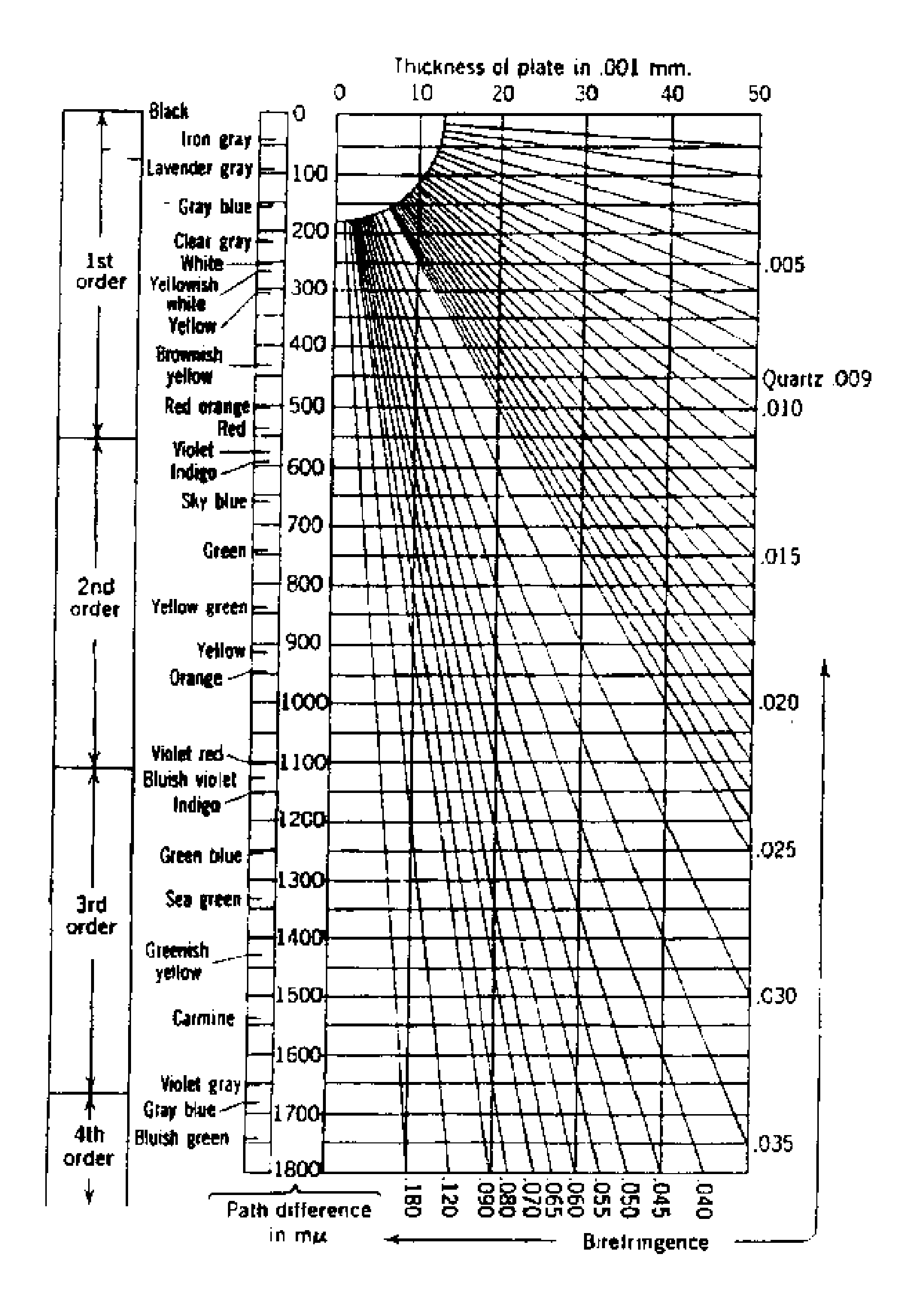


图 5-23 干涉色的 Michel-Lévy 曲线图

从程差与双折射之间的相互关系已经导出许多测定光学常数和晶体取向的可能性，供定量测量的许多光学附件也已经研制出来。随后一段是讨论补偿器的一些最重要类型，并指出一些实际应用。

一般说来，为了获得最大强度(5-59)式，所有光学附件都是插进镜筒上相对于起偏振器和检偏器 45°位置，已准备好的一条槽沟内(即，通常相对于目视野"西北一东南")。原则上，补偿器是由样品双折射引起的程差加或减一个已知程差，因而产生干涉色变化。如果样品晶体和补偿器晶体都是通过下述方式取向，即样品(符号 s)和补偿器(符号 c)的快和慢射线两者的振动平面均是平行的($n_{\alpha s} \parallel n_{\alpha c}$和 $n_{\gamma s} \parallel n_{\gamma c}$)并运行得几乎与较厚的样品一样，就可达到增加的程差(相加)，而相反取向($n_{\gamma s} \parallel n_{\alpha c}$和 $n_{\alpha s} \parallel n_{\gamma c}$)却使程差减小(相减、补

偿、推迟）。图5-24用几何图解说明在补偿器中如何使样品的较快光线减速和较慢光线加速而获得推迟。n_γ的振动方向和程差都在补偿器上注明，使对所观察到的现象有定量的理解。着色表5-2中图2表示一排氧化铝晶体厚度朝着粒子中心方向增加而显示出相加干涉色，而在垂直的立柱重叠区则显示出相减干涉色。

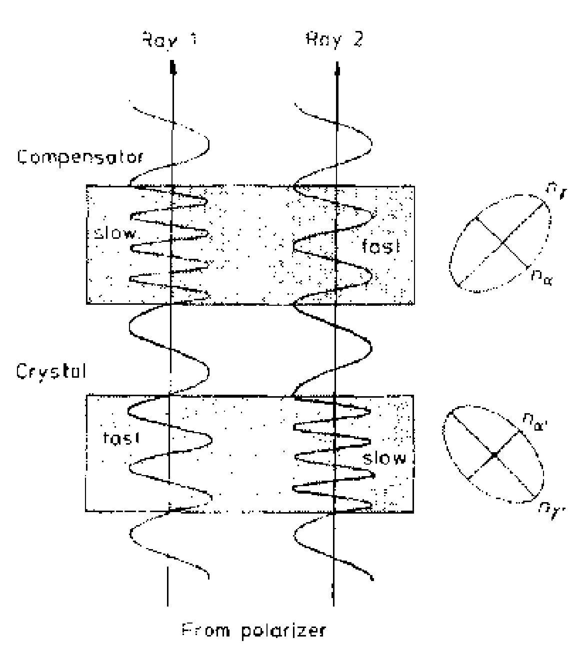


图5-24　补偿原理：如果晶体中的快光线沿着补偿器的慢方向进行，或者反过来，晶体中的慢光线沿着补偿器的快方向穿过，就出现推迟

· p. 404 ·

最常见的补偿器是产生551nm程差的石膏晶体的特殊切片（"第一级红色"）。这个色对波长的轻微变化极端敏感，如果程差是增加，就立刻变成蓝和其它较高级的色，如果程差是推后，就或者变为黄色或灰色。这就是为什么它也称为敏感的色调片。石膏片可以凭分析伸长l特点或借助于锥光偏振术，如后所述，用来确定光学特性。伸长特点是起因于微晶具有择优生长方向，例如薄片状或针状，柱状和纤维状。使重要的生长方向，或一般切面从那里旋转到45°位置，也就是对准相对于目视野"东北-西南"，插入补偿器，蓝色干涉色表明正特征（相加），浅黄色是伸长负特征（相减）。在单轴晶系（三角-菱形、四方、六角）的情况下，c轴生长方向（针状微晶）伸长特点和光学特征相等，而对于薄片细粒来说则是反号。如果光率体取向相关的晶轴已知，在其它晶系中伸长特点只能与光学特征有关系。光学常数表一般给出这一性质的数据，例如$l=(+)$或$(-)$，举例来说，单斜或三斜晶体，$l\wedge[001]=7°$。着色表中图3展示堇青石晶体长成相同成分的玻璃相的例子。伸长特点是负的。

供测定光学特征和样品中的快或慢透射方向的另一个附件是四分之一波片（$\lambda/4$片），它一般是由云母、石英或双折射塑料制成的，它给出某一波长的$\lambda/4$程差，通常是钠光。单色椭圆偏振光从而被转化为平面偏振光，因此它可以用于除钠光以外的所有波长很敏感的补偿，以及如果它与可精确地旋转的检偏振器联合，则可用于很小程差的定量测量（Senarmont方法，参看Wahlstrom，1979）。此外旋光晶体的偏振模式是能够测定的。按相似方式λ片都是晶体片，根据（5-57）式它们都能够使白光中特定的λ消光，并都可用作很敏感的滤波片。例如两条Na_D线能够用一个30mm石英晶体分开。

· p. 405 ·

倘若特定相的择优生长方向已知，以敏感的色调片补偿就可以容易地用来作陶瓷元件的结构分析。平行的微晶形成一些同样干涉色的区域展现由于制造方法引起的特征显微组织特点。举例来说，轴向热压纤维（晶须）或薄片引起层状结构，除由于粉末装料与模壁之间在移动压杆时摩擦所造成的不均匀性外成为看得见的。在粉浆浇铸、狭带注浆成型、注射模制和柱塞式或螺旋式挤压过程中形成的织构都很可能看出（Clinton等，1986）。着色表5-2中的图4展示烧结的狭带注浆成型的氧化铝-莫来石，它带有穿孔和填充浆料

的铂导线的多层片状载体。着色表 5-2 中的图 5 是注射模制的氧化铝棒在棱边附近的横截面；注意由于流动方向变化引起的色变化。分别计数黄或蓝粒子数目，或测量覆盖面积，织构形成的程度可定量地得到，和打出取向图的图样。对于均匀无规分布的情况来说，蓝和黄色两者粒子的数目应当是相等的。利用一个万能载物台使三维分析成为可能，从而能够标绘成极点图。

其它型式的补偿器产生可变因子，只是要精确地校准程差。一个广泛使用的这一类附件是石英劈(Soleil 补偿器)，它得出 Γ 的变化视厚度而定。缺点是程差十分小不容易观察到，因为制造薄棱困难。这个问题用 Soleil-Babinet 补偿器来解决，它用两个可移置的不同晶体取向的石英劈，由于相减干涉给出一条基准线。因为 Berek 补偿器可绕光率体的一个主轴倾斜，从而产生可变程差。于是，由于和透射光束有关的厚度变更以及由于光率体取向改变，故程差是可以调节的。

用会聚光束在正交偏振器观察各向异性晶体的虚像，也称干涉图显微术(锥光偏振术)，显示有关光轴数、光轴角和晶体光学特性的信息。将聚光器插入，在高放大率(1000×，大孔径角)对目标调焦，并把 Amici-Bertrand 透镜插进去，由于入射光在聚光透镜上面形成一个锥体而产生一个干涉图。在单轴系中，如果晶体是在平行或几乎平行于光轴来观察的，或在双轴系中，如果晶体是在平行于锐角等分线来观察的，则都可获得最明亮和最有益的图形。这些锥光偏振图或光轴图是由叫做同消色线和等色线两个消光花样体系构成的。在单色光中两个体系都是黑的，而在白光中等色线显示与石英劈一样的颜色序列。同消色线指的是与起偏振器和检偏振器平行的等振动方向区。因为晶体是从很多随孔径角 θ 而定的方向同时观看的，透射光束沿着不同的间隔传播，故使所有的 θ 发生一个特定的程差 Γ_θ 为

• p. 406 •

$$\Gamma_\theta = n_\theta \lambda = d\Delta_\theta/\cos\theta \tag{5-60}$$

式中，n_θ 是观察到的等色线数目；Δ_θ 是透射方向 θ 的特定双折射。于是等色线相当于恒定程差 Γ_θ 图，它在单色光中 $\Gamma_\theta=\lambda/2, 3\lambda/2, 5\lambda/2\cdots\cdots$ 时显现明亮，$\Gamma_\theta=0, \lambda, 2\lambda, 3\lambda\cdots\cdots$ 时显现黑暗。对于单轴系与光轴平行的视图展示一个分枝平行于起偏振器和检偏振器的十字形同消色线。根据光轴图，这可以设想为切线振荡的寻常光束和径向振荡的非常光束的振动方向来解释(图 5-25；着色表 5-2 中的图 7a，b)。等色线形成一些同心的圆环，由中心随

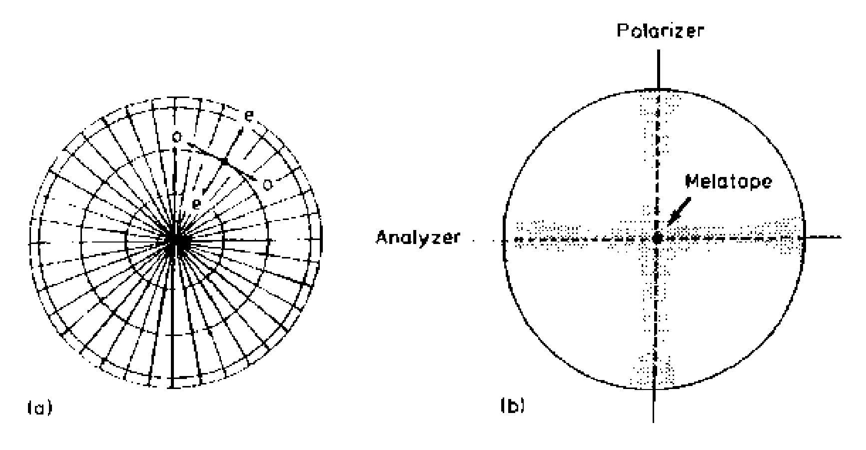


图 5-25　光轴图，单轴情况：(a)n_o 和 n_e 的振动方向，(b)锥光偏振图

着距离增大圆环的间距更狭窄而且强度更弱。图中心称为光轴影，也可以理解为光轴的位置。如果光轴被调节到恰好对准显微镜的中轴，则转动载物台时干涉图就不变，因为单轴光率体是一个旋转椭圆球(图 5-9)。取向稍为不重合就使十字进动，直到较大的取向错误就只有单分枝穿过目视场传播。

倘若双轴系样品是平行于锐角等分线来观察的，则同消色线呈现如同双曲曲线一样。双曲线顶点(光轴影)又是光轴的交点，它们的距离相当于光轴角 $2V_Z$。从单轴锥光偏振图出发，双轴系中形成截然不同的曲线可以解释为，由于光轴分裂引起十字的相邻分支成对分开造成的。因此光轴角 $2V_Z$ 很狭小的双轴晶体呈现一个与单轴晶体相似的锥光偏振图。等色线形成所谓高斯曲线具有相对于光轴法线面镜面对称。一个正好对准中心的锐角等分线在旋转时，倘若光轴面也是平行于偏振器，则双曲线接合点就形成一个分支平行于起偏振器和检偏振器的十字；倘若光轴面是成 45°取向的，双曲线接合点就向外漂移达到最大间隔距离(图 5-26)。由于曲率随光轴角而定，随着偏心取向增大就只有单个双曲曲线看得见。如果透射光传播平行于钝角等分线，在转动载物台时漫射同消色线分支可能穿过目视场传播，要是有了相当多的经验仅从这些图就能推断这些演变。

• p. 407 •

通常，为了定量解释锥光偏振图，(Becke 1905 和 1909)研究出一个模型叫做 Skiodrome 方法，它认为穿过晶体传播的射线的振动平面的三维取向为入射角和相对于正交偏振器位置的函数(也参看 Rosenbusch 和 Wülfling，1921)。

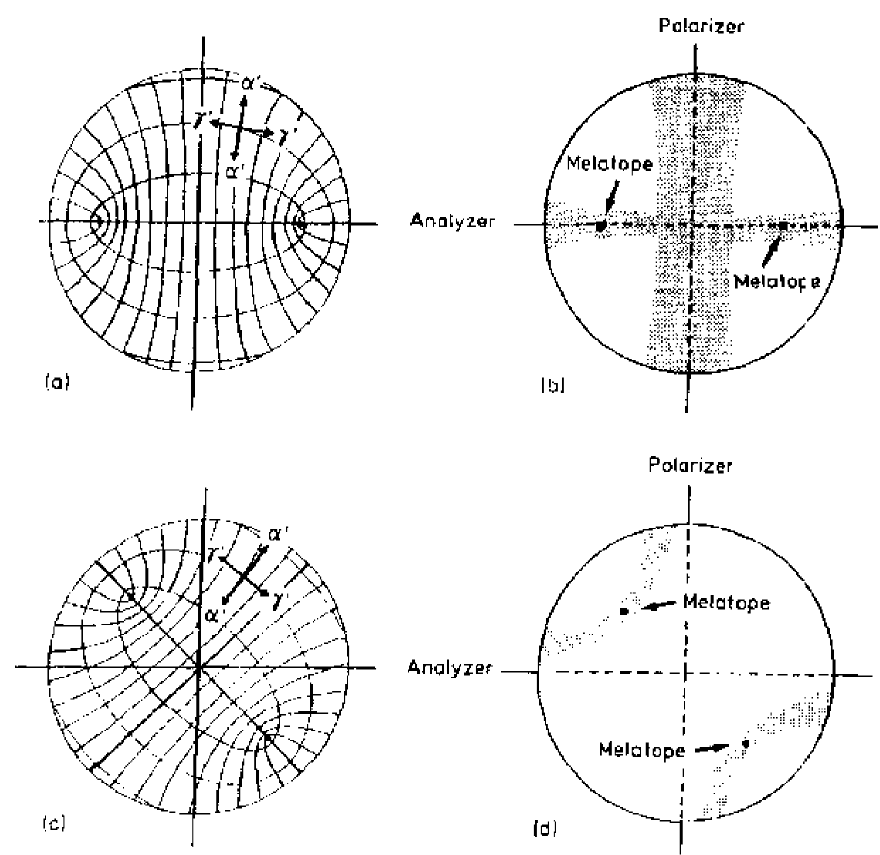


图 5-26　光轴图，双轴情况：(a)n_α 和 n_γ 的振动方向，(b)光轴面是平行于起偏振器的锥光偏振图，(c) 45°位置的 n_α 和 n_γ 的振动方向，(d)45°位置的锥光偏振图

光轴图对用来(1)测定晶体的对称;(2)确定光率体相对于晶体轴的取向;(3)测量锐角等分线的光轴角 $2V_Z$;(4)测定色散;(5)光学特征来验证透明的物质都是非常有用的。如同以下数段所述。

因为所有三角-菱形、四方和六角晶系呈现光学单轴性,因为 c 轴的取向是光轴,故与晶体形态比较是容易鉴定的。在单斜晶体中,光轴法线,即 Y 方向垂直于光轴面得出晶体 b 轴的方向。倘若光轴或锐角等分线的取向转换成极图,用锥光偏振术大面积搜索给出的织构信息就能够用数量来表示。一个万能载物台,可在所有空间方向转动,对于这项工作也许是一个有用的附件。

• p. 408 •

倘若光轴面相对于起偏振器和检偏振器是处在 45°位置的取向,就从晶体出射的光的折射而论,光轴角 $2V$ 可从光轴影之间的无向量距离 d 计算出来。对于测定固溶体系列的成员是特别重要的,因为 $2V$ 是化学浓度差的一个敏感计量单位。斯涅耳定律(式 5-29)应用于图 5-27 中出现的几何图形情况我们得到:

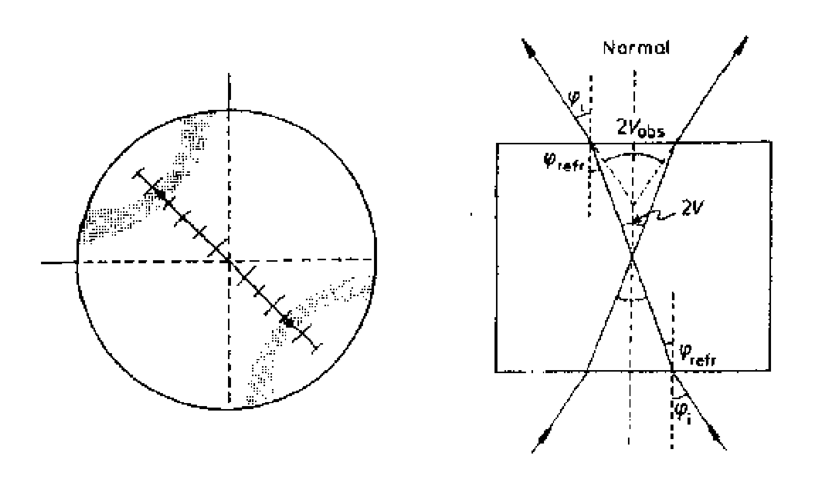


图 5-27 通过测量光轴影 $2V_{obs}$的表观距离测定锐角 $2V_\gamma$ 等分线(仿照 Wahlstrom,1979)

$$\varphi_i = V_{obs};\varphi_{refr} = V \text{ 于是 } \quad \sin V = \frac{\sin V_{obs}}{n_\gamma} \tag{5-61}$$

观测 $2V_{obs}$的极限可以用物镜数值孔径表示,因而应该是大的。然后,用规尺目镜测量光轴影之间的无向量距离 d,在空气中 V_{obs}用下式计算:

$$\sin V_{obs} = d/(2M) \text{ 或 } \sin V = \frac{d}{2Mn_\gamma} \tag{5-62}$$

M 是 Mallard 常数,它必须用一特定显微镜测量一个已知 V 和 n_γ 的晶体的 V_{obs}根据(5-62)式来确定。Winchell(1946)和 Tobi(1946)已经发表了制作包含 $2V$ 和 $2V_{obs}$之间相互关系的表或曲线图的方案。另一个测定 $2V$ 的方法是利用处在 45°位置的同消色线的曲率。如果在转动时同消色线在所有位置保持一条直线,则 $2V$ 就等于 90°。当同消色线的曲率角接近 90°时,光轴角接近单轴性。在中间的一些角可用特定的折射率和数值孔径来计算。倘若无约束的晶体的光学常数已知,则光轴图也可用来测定应变诱生的晶体结构形变。因为结构任何畸变与 c 轴成斜角结果形成双轴性,这个方法会被优先应用于单轴系。轴裂距大小可用来计算施加的应力。可是,用这个方法必须已知弹性-光学张量。应变诱生

双折射的一个例子示于着色表 5-2 中的图 6。用立方因而各向同性的 Mg 稳定的氧化锆被 MgO-夹杂物紧紧夹住在这些粒子附近产生高阶干涉色(King,1971)。也要注意形变层(光对角线)和由于取向附生四方氧化锆沉淀物造成的精细正交网状条纹。

• p.409 •

如同已在 5.2.3.2 节所述一样,某些材料呈现显著的色散即光率体形变视波长而定。意思是上述论点只对单色光有效。在 $2V$,锐角等分线位置或甚至光轴平面位置变化的情况下,在双轴系中观测到所谓异常光轴图,而在单轴系中由于光率体对于所有 λ 具有相同的旋转轴,却没有出现变化。要记住这一事实,同消色线都是平行于起偏振器和检偏振器振动的某些波的消光区,并且要考虑到光轴影会随 λ 而改变它们的位置,很明显在白光照明中双轴系的色散必定展现互补色的同消色线条纹。对于正交晶体的对称色散来说,即对于 $2V$ 与锐角等分线的一固定位置联合的变化来说,如果旋转到 45°位置,则同消色线曲线就显示褐-淡红色和灰-浅蓝色边缘。倘若红色着色出现在靠近目视场中心的边缘,那末,在那个位置就发生紫光的消光,而红光在除中心以外的其它边缘被衰减,产生如同互补色的浅蓝色印象。这事实的意思是红光 $2V_{red}$的光轴角比紫光 $2V_{violet}$的大一些,也就是,$r>v$。另一方面,对于 $r<v$ 则观察到相反的效应(图 5-28)。所谓十字色散、水平色散和倾斜色散都是单斜晶体的特殊性能,均在 5.2.3.2 节叙述了。图 5-26[1]用图解法分别展示平行和 45°位置的锥光偏振图。着色表 5-2 中的图 7d 是 $r<v$ 的钛辉石晶体的锥光偏振图的例子。

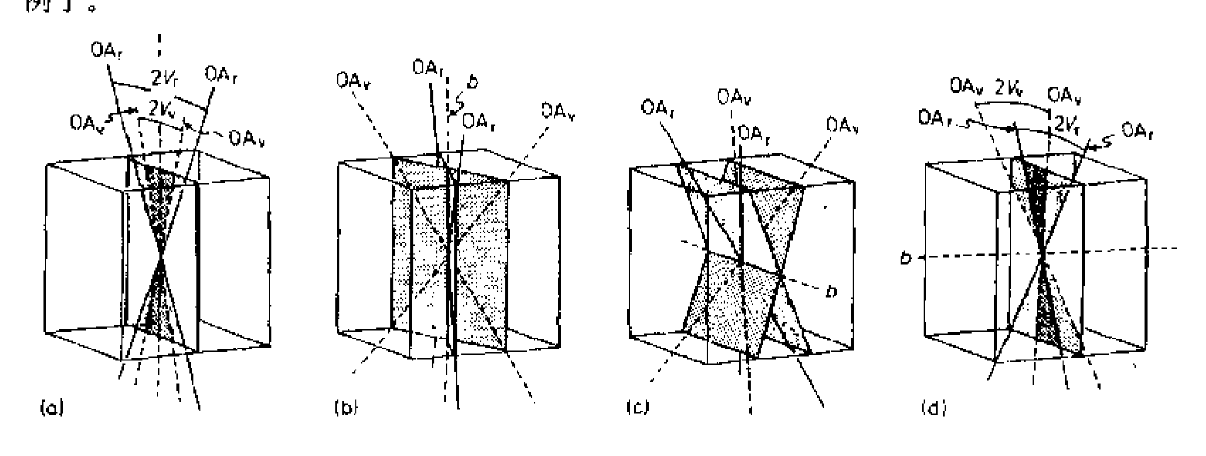


图 5-28　光轴色散:(a)对称色散,(b)十字色散,(c)水平色散,(d)倾斜色散

• p.410 •

利用敏感的色调片(第一级红石膏片)插进 45°位置,用锥光偏振术识别光学特性,就原理而论,这个方法是基于光程推迟和增强而在着色方面产生很灵敏的变化,如同上面关于测定伸长特性所述的一样。在单轴系中,光特性意指寻常和非常光线的波速度与振动平面之间的关系,也就是说,要了解非常光束是较快的一条(正特性),还是较慢的一条(负特性)。在锥光偏振术看来晶体任何一点射出的光这时是由两部分组成的,非常光束 e 包含着以径向线作为轨迹的平面上振动的波,寻常部分 o 包含着以切线(与 e 垂直)为轨迹的平面上振动的波。应注意在 45°-位置,在第 2 和第 4 象限非常(径向)部分的轨迹是与第 1 和第 3 象限中(切线)寻常光束的振动方向平行的,反过来也是一样(图 5-25 和 5-29)。因

1) 原书为"图 5-27"。——译者注

而在光正晶体中较快的非常光线的振动方向在第1和第3象限是与补偿板的较快方向平行的，而较慢的寻常光线却在平行于补偿器的较慢方向振荡，它在第1和第3象限靠近十字同消色线处产生相加干涉色(蓝色)。着色表5-2中的图7c展示α-SiC晶体与补偿器叠加的光正锥光偏振图。同样，在第2和第4象限，晶体较快的和较慢的光束在垂直于敏感的色调片的较快和较慢方向振动，在接近同消色线中心产生相减干涉色(红-橙色)。在负晶体中的一些效应都是与正晶体中获得的一些效应相反的。在这两种情况下由于引进了第一级红色程差同消色线变成紫色。因此，即使锥光偏振图极度偏离中心，而唯一重要的是要认出实在看得见的象限。倘若被观测的是高度双折射的晶体，则使用石英劈作补偿器是最合适的。把石英劈推进槽沟时，正晶体使同心圆的等色线移到更靠近第1和第3象限的中心，而在第2和第4象限中它们却向外移动。卸去石英劈时就观察到相反的变化过程。

在双轴晶体中为了测定光学特性需要锐角等分线图。倘若光率体的Z轴，由于是n_γ的振动方向，是锐角等分线，这个晶体叫做正的。在负晶体中，由于X是n_α的振动方向，是锐角等分线。于是在正晶体45°-位置，即光轴法线以东北-西南运行，或另一方面，光轴面以西北-东南运行，观察到在同消色线双曲线的凸边的程差增强产生一个蓝干涉色的斑点，而凹边却呈现推迟，因而产生一个红-橙色斑点(图5-29)。相同取向的负晶体表现相反的状态，在双曲线的凸边展现红-橙色，在两双曲线的凹边却呈蓝色斑点。

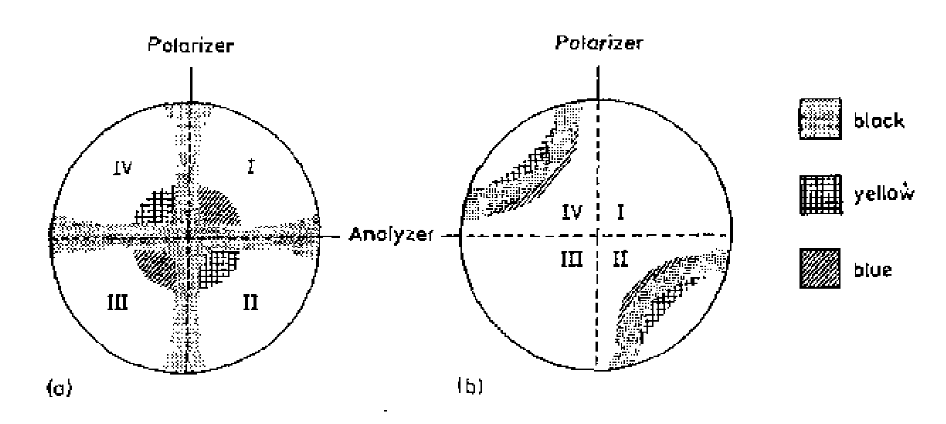


图5-29　光学特征的辨别：(a)正单轴晶体，(b)负双轴晶体

· p. 411 ·

总之，在透射光用偏光显微术验证透明材料时要求按下列步骤：

1. 检查清楚地看得见的形态特点，比如小面、解理，排成一行的夹杂物(不用检偏振器)和孪晶(用正交偏振器)。

2. 在正交偏振器下检查双折射：

——无双折射：晶体可能是各向同性的，或者取向与一个光轴垂直，下接4。

——双折射：估计双折射的程度，下接3。

3. 检查消光特性：

——在三个空间方向对称消光：晶体是正交的。

——在一个方向对称消光：晶体是单斜的；测量消光角。

——只有斜消光：晶体是三斜的；测量消光角，下接5。

4. 检查锥光偏振图：

——没有光轴图看得见：材料是各向同性的(立方或非晶)。

——倘若光轴图存在，下接 5。

5. 检查光轴：

——单轴的：晶体或是三角的，或是四方的，或者是六角的。

——双轴的：检查光轴角 $2V$ 和色散。

——检查光学特性。

6. 如果可能：精确地测量折射率。用一个起偏振器检查着色和多向色性。

7. 在验证表中查阅。

因为高级陶瓷制品呈现细晶粒度，通常在 0.5—10μm 范围，由于微晶重叠要作圆满的光学分析可能是困难的。但是通常市场上买得到的材料的大多数薄切片能提供有关液相晶粒长大、残留烧结添加剂(例如，SiC-陶瓷中的碳黑)、孔隙、裂缝、织构和其它显微组织特点的重要数据，用反射光束方法不容易辨认这些。表 5-5 给出直到目前为止可得到的一些透明陶瓷材料的某些光学数据。

· p. 412 ·

表 5-5 陶瓷材料的光学性质

相 化学式名称	光轴角	光学特征	折射率			反射率	对称	解理
			n_α	n_γ	Δ	(%)		
氧化物和硅酸盐								
Al_2O_3								
刚玉	0	(−)	1.765	1.770	0.008	5.7−6.7	三角	(0001)
$Al_6Si_2O_{13}$			1.642−	1.654−	0.012−	6.0−6.2	正交	(010)
莫来石	20 50	(+)	1.653	1.679	0.031			
MgO								
方镁石	各向同性的		1.73		0	7.2	立方	?
$2MgO·2Al_2O_3·5SiO_2$								
堇青石	0−90	(+)to (−)	1.524	1.574	0.05− 0.018	4.2	正交	(010)
印度石 (高温堇青石)	0	(−)	1.528	1.539	0.004	4.2	六角	无
TiO_2								
锐钛矿	0−5	(−)	2.56	2.63	0.07	18−19	四方	(001)
TiO_2								
板钛矿	var	(−)to (+)	2.59	2.71	0.12	20−21.5	正交	无
TiO_2								
金红石	0	(+)	2.61	2.90	0.12	21−25	四方	(110)
$m-ZrO_2$	30	(−)	2.19− 2.24	2.20− 2.24	0.07	13−14	单斜	(001)
$t-ZrO_2$	0	(−)	*	*	*	13−14	四方	(001)
$c-ZrO_2$	各向同性的		*		0	13−14	立方	{111}
Y-TZP	0	*	<2.20	<2.24	*	*	四方	?
Mg-PSZ	各向同性的		<<2.20		0	*	立方	?

相 化学式名称	光轴角	光学特征	折射率			反射率	对称	解理
			n_o	n_γ	Δ	(%)		
$ZrSiO_4$								
锆石英	0—2	(+)	1.92	1.96	0.04—0.08	10—11	四方	无
$CaTiO_3$								
钙钛矿	各向同性的		2.38		0	16—17	立方	无
$SrTiO_3$	各向同性的		2.35		0	16.7	立方	无
$BaTiO_3$	各向同性的		2.34	2.48	0	16.5—17.2	立方	无
碳化物								
C								
金刚石	各向同性的		2.40—2.43		0	17	立方	{111}
石墨	0	?	1.1	?	?	5—25	六角	(0001)
α-SiC	0	(+)	2.65	2.69	0.04	19—21	六角	无
β-SiC	各向同性的		2.65		0	19—21	立方	无
B_4C	0	(+)	>2.1	>2.2	0.1	15—20	三角	无
氮化物								
α-Si_3N_4	0	(-)	2.05	2.11	0.06	11.8—12.7	六角	无
β-Si_3N_4	0	(+)	2.05	2.11	0.06	11.8—12.7	六角	无
Si_2N_2O								
氮氧化物	2—10	(-)	1.74	1.85	0.11	8.2—8.8	正交	无
AlN	0	(+)	2.11	2.18	0.07	13—14	六角	无
h-BN	0	?	1.71	1.72	0.02	7.5	六角	(0001)
c-BN	各向同性的		2.5?		0	?	立方	{110}

* 性能取决于掺杂剂。

5.4 样品制备技术

对于材料的物理和显微品质鉴定来说，抽样、切片和表面制备都是最重要的步骤。这些步骤强有力地影响获得的信息的数值，而大部分结论通常是从一个小试样传递的。首先，关键的是，收集的试样代表较大样品的平均特点(平均抽样)，或包含供观察有意义的特殊细节所必需的全部信息(规定抽样)。这对于单个缺陷，比如裂缝和断裂起源，各种不均匀例如夹杂物、孔隙、化学和物理梯度、机械形变区等的品质鉴定是尤其重要的。对于平均抽样来说，或者是有大量从大件的合理分布地点挑选的试样必须分析，或者是有大量样品必须检验。在规定抽样的情况下，为了弄清楚有意义的特定地点与不变的环境之间的关系，必须确定试样也是部分地代表一般的显微组织。而且，试样相对于部件的精确位置和取向应该是可按原样修复的。

·p.413·

另一个问题是制备方法对显微组织的影响。不正确的技术可能因热和冷加工导致损坏。把材料从切割或砂轮磨削转移到被加工的表面也可能发生和伴随摩擦化学反应。由于表面疲劳而损坏，例如引发或打开原先存在的裂缝，粒子脱落或应力诱生多重孪生和相转变，对于脆性材料，例如陶瓷，是更为严重的问题，从而可能得出错误的结论。

5.4.1 切片

·p. 414·

对试样造成损坏的型式和深度取决于被加工的材料的力学和化学性质，取决于切割、磨削、抛光方法。图5-30展示数种材料和各种切割技术的形变典型深度(仿照 Vander

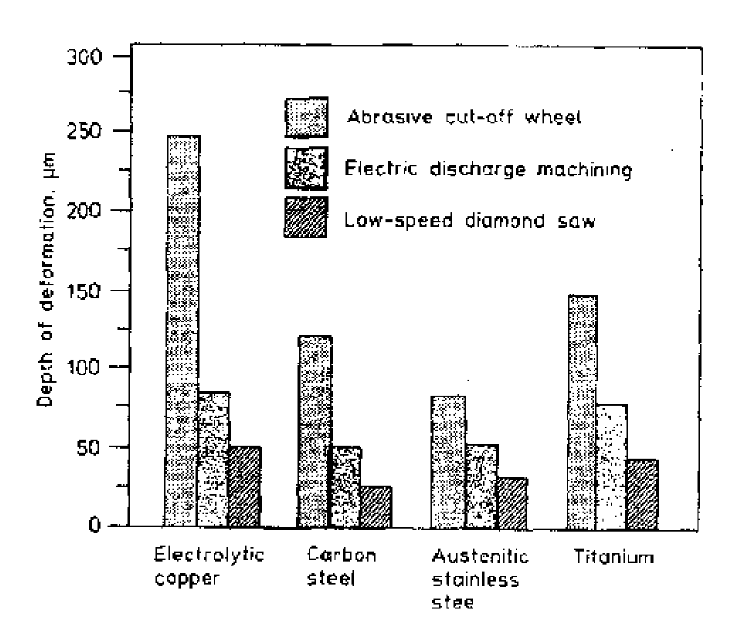


图5-30　金属中的形变深度视切割方法而定(仿照 Vander Voort,1984)

Voort,1984)。很显然，用磨料切割是最严重的方法，继之是线锯和电火花加工，因为它引起机械的缺陷。砂轮切割的一些临界参数是法线和切线力损害样品，这些力均是随砂轮速率和进给速率、磨料的大小和浓度、冷却剂的剂量和化学成分而变。借助粘着或胶态悬浮金刚石、碳化硼、碳化硅、刚玉或石榴石细砂的线锯主要地用于单晶的切片，例如半导体，但也适合于切割复杂几何形状或复合的部件，例如催化剂载体、电子元件、纤维增强材料，如陶瓷、玻璃和聚合物(Mclaughlin,1974)。

电火花加工的适用范围限于导电材料或含有微量非导电材料的复合材料。它广泛用于硬金属成形、金属单晶，也用于陶瓷制品(Barrett,1974)。样品作阳极浸在介电液体(煤油或油)中，并以连续不断地缠绕的铜丝作阴极，移到非常靠近工件处就引发辉光放电。切削过程是由于部分熔化、局部热震和冲击波阵面碰撞的质点腐蚀和液体中移动的崩坍气蚀气泡所造成的(Petrofes 和 Gadalla,1988)。这一工序避免给材料直接引入机械应力，但剧烈的热震损坏和由于局部高温可能在表面发生化学更迭作用。损坏深度可能达到数百微米。相似条件对激光切割是适用的，它也是基于局部蒸发和部分熔化。在低导热率和低断裂韧性材料的情况下(例如，玻璃和陶瓷)，这个方法伴随很大的热震。元件的超声腐蚀是基于 Sonotrode 诱生的振动使碳化硼或碳化硅磨料粒子持续反复碰撞引起质点脱落。这个方法适用于加工硬化的金属、灰铸铁或玻璃和陶瓷。这个工作基本上用于复杂形状的制备，但也可用来当作金刚石芯钻孔或切割。对于脆和硬的材料来说，它是一个较柔软的方法，因为损坏深度取决于磨料粒度号数，但一般不超过平均粒径。

切割金属或离子键合的非金属几乎无表面损坏的最精细方法可能是化学和电化学切

片。锯和磨削是用酸浸润的螺纹或丝绳或用150μm 宽的喷口进行的。这方法通常是以螺纹或喷口作阴极，样品作阳极，用电操作的。这些作业需相当长的时间，因而限于切割单晶或薄切片。

切片机用来切割要求最佳调节附聚物尺寸的树脂嵌镶的粉末试样，可以获得良好的结果。

5.4.2 镶样

镶嵌样品一般是便于在随后的操作过程中操纵试样，以及保证在检验过程中有一确定的位置控制。此外，倘若材料是便于成形和压平的，就可以避免损坏样品和金相装置。

·p.415·

镶样的材料不应由于化学反应或机械应力而影响样品。它应当对试样呈现优良的粘着力，有满意的强度、硬度和抗溶解及蚀刻剂的化学惰性。倘若又打算作 X 射线或扫描电子显微术研究，则镶样的材料应当是非晶和电传导的。作电抛光和蚀刻也是要求电传导性。

受欢迎的镶样材料是硬塑料，比如酚醛树脂，环氧树脂、聚脂树脂和丙稀酸盐，这些材料或是在轴向压力下热压实的，或是与一个有聚合作用的硬化剂混合。与铜、铁或石墨粉末混合的特殊聚合物可利用来制备导电的试样。高孔隙率的材料或粉末试样用真空浸渍法渗入环氧树脂。

5.4.3 磨削，抛磨，抛光

表面层由于切割和锯而已经蚀变或损坏，必须顺序仔细地用磨削、抛磨和减小磨料粒度的抛光来清除掉。机械磨削是微尺度、切削形成的加工方法，在这方法中每个磨粒起着独立的切割工具的作用，把材料从样品磨掉，即刮掉。材料切除的具体机理取决于样品的机械性能(图5-31)。在磨削方法中，磨料是胶粘到一个工具上——例如，砂轮或砂纸——标明锐利切削刃的规定级数。另一方面，在抛磨工序中磨料微粒不是牢固地固定的，而是松散地附着于一个软金属圆盘或一个网状物覆盖的圆盘上。因此表面粗糙度是从磨削工序中被滚动的磨料微粒的微撞击作用磨掉的。与此相似的方式，最终表面精加工是在抛光处理过程中减小磨料粒度，利用滚动磨料微粒引起塑性形变和粘附材料拉平作用而达到的。图5-32展示金属和陶瓷的表面损坏的比较。在金属材料中损坏大多是由于塑性形变(位错形成和移动)引起的，而陶瓷则起微粒脱落的脆性方式的反应，即受到磨料微粒碰撞后由于弹性应力释放引起穿晶或晶间断裂。然而，在表面下方位错的形成，很可能是由于晶粒间界和孪晶界滑动，或由

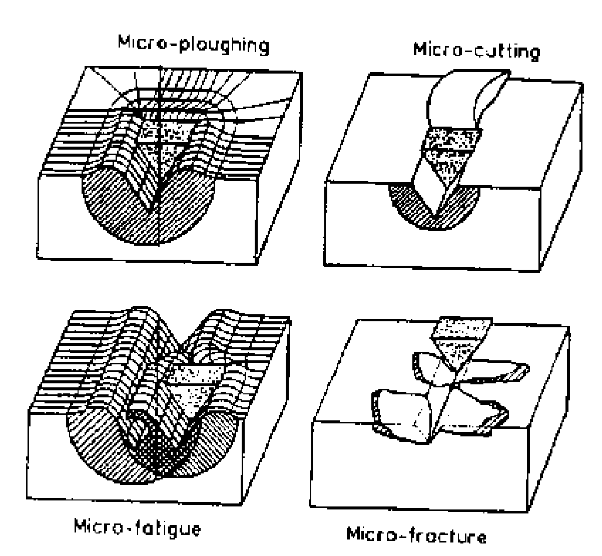


图5-31　材料切除的机理(仿照 Zum Gahr，1987)

于高切变率时滑移而激活引起超塑性形变，这种情况曾经在陶瓷材料中观察到(Rice，1974)。图5-33展示的氧化铝的磨削槽沟表明了塑性形变，兼有微粒脱落占主要的地区。通常，粗糙度和形变深度两者应当随抛磨和抛光方法用的粒径减小而逐步减小。图5-34是一种钢样品(0.05wt.%C，0.15wt.%Mn，0.20wt.%Si，仿照 Lihl 和 Mayer，1960)。然而，应当注意到，硬 SiC 即使用0.25μm 金刚石膏小心手工抛光仍产生5—20nm 厚的完全非晶表面层。受欢迎的抛磨和抛光磨料都列于表5-6。

·p. 417·

表5-6 磨削、抛磨和抛光磨料

材料	模氏硬度标	应用、备注
浮石	<5	用于软金属，例如银或金的弱磨削材料
硅藻土	<5	用于黄铜和贵金属预抛光处理的浆料
氧化镁(方镁石，MgO)	5.5	镁、铝和相关合金的抛光
锡石(SnO_2)	6—7	硫化物矿的抛光
赤铁矿、褐铁矿(抛光红 Fe_2O_3 FeOOH)	5—6	软金属和合金的抛光，陶瓷的精抛光
石英(SiO_2)	7	金属和陶瓷的精抛光
氧化铬 抛光绿 Cr_2O_3	7—8	硬金属，例如钢、铬铁合金的抛光
刚玉粉(50%—70%Al_2O_3，余量 SiO_2、Fe_2O_3、Fe_3O_4、TiO_2)	7—8	磨削和抛光
氧化铝(γ-and α-Al_2O_3)	8	通用抛光材料，也适用于较软的陶瓷、硬金属和复合材料
天然刚玉(90%—95%Al_2O_3)	8	钢和黄铜的粗磨削
电铸刚玉 熔铸刚玉 贵刚玉	8	用于钢、铸铁、烧结金属和硬化钢的最重要磨削材料。用来做研磨盘，砂纸，供作磨料之用；备有各种各样的品质
碳化硅 金刚砂	9—9.2	普遍供作为研磨盘、砂纸和磨料之用的重要磨削、抛磨和抛光材料
碳化硼 四硼	9.5	硬金属的磨削、金属、陶瓷和金刚石的抛光
氮化硼 立方氮化硼	9.8—10	Al-Si 合金(活塞合金)的磨削，抛磨和抛磨
金刚石 立方碳	10	普遍供作为研磨盘，砂纸和磨料的重要磨削、抛磨和抛光材料，尤其适用于玻璃，陶瓷和宝石

·p. 416·

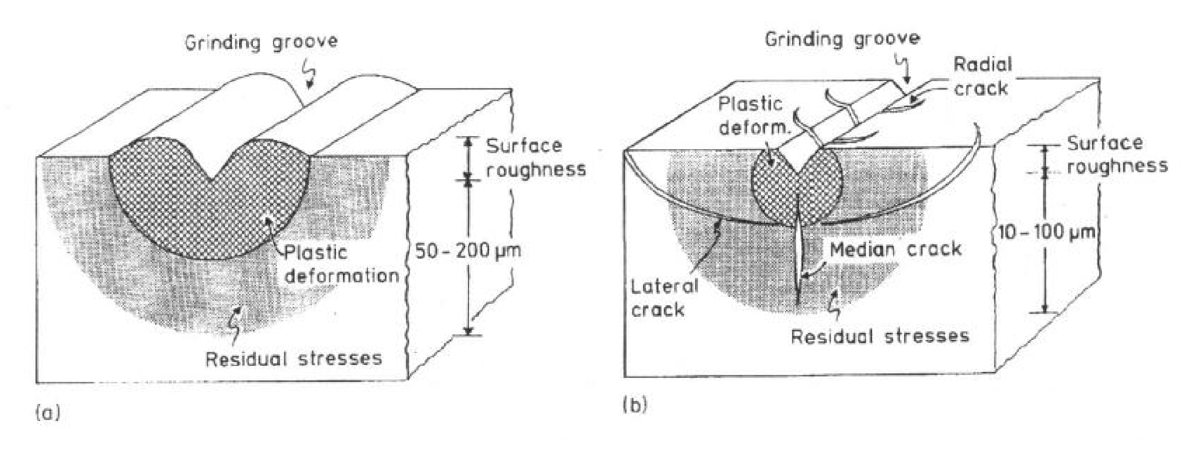


图5-32　由于磨削引起表面形变的比较，(a)金属，(b)陶瓷

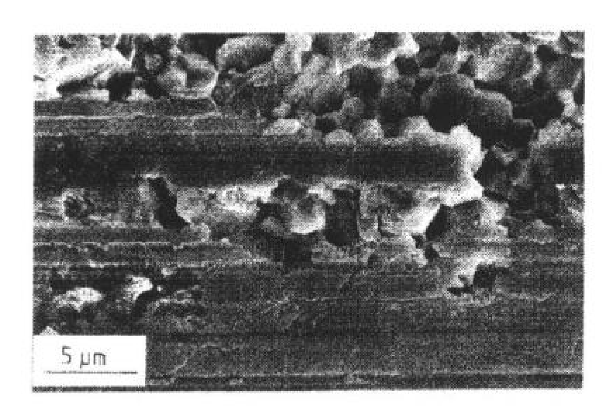


图5-33　金刚石磨削的氧化铝陶瓷中的塑性形变和微粒脱落(冷却剂：油-水乳浊液；Park 同意)

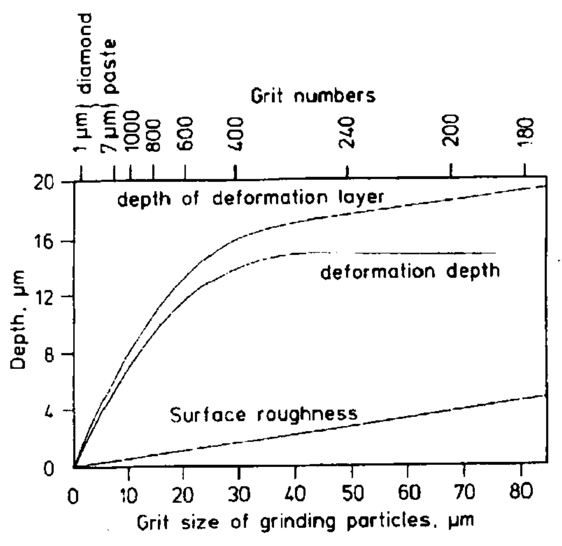


图5-34　钢的表面粗糙度和形变深度为磨削介质粒径的函数(仿照 Freund，1968重绘)

用电解和化学抛光可以避免接近表面地区的机械损坏。由于导致凹凸不平的丘和棱附近存在细小的曲率半径，其结果是该处的电和化学势较高从而优先溶解达到平滑。表面发亮是与消除0.01μm 数量级的微观结构不平整，和沉积一薄钝化层而局部抑制蚀刻作用有关系的。适合用作阳极电抛光的电解液是稀磷酸、硫酸或过氯酸、乙酸或乙醇。由于电解抛光是限于导电的材料，它只能应用于某些陶瓷，例如过渡金属硼化物、碳化物和硅化物。举例来说，碳化硼用1wt.%KOH 或 NaOH 水溶液可以满意地作电解抛光处理。化学抛光也是使表面平滑的一个很缓和的方法。试剂通常都是强氧化剂像硝酸、硫酸、铬酸或过氧化氢。

·p.418·

对于某些金属，与机械抛光法相比既能够获得高质量的表面，还显著节省时间。可是，隅角和边被腐蚀甚过样品平均程度，表面一些台阶变光滑，但不变平。此外，这个方法处理复合材料是很困难的，因为不同相相对于基体的阴极或阳极的行为可能改变，从而导致某些部分优先溶解。

联合方法，比如在软或韧的金属的情况下交替采用机械抛光和电解抛光或蚀刻-抛光，产生改转了的结果，因为样品表面的形变和反应层都容易地清除掉。此外，高熔点金

属、多相合金和涂层材料能够被满意地处理。蚀刻-抛光也可适用于某些陶瓷，例如倘若将 NaOH 加到磨料悬浮液中，AlN 或 Al_2O_3中的晶粒间界相变成看得见的。

5.4.4 蚀刻

在最后抛光处理后，样品在反射光下检验展现有关显微组织缺陷和不均匀性的大多数信息，比如孔隙、坑、裂缝、夹杂物、杂质和腐蚀作用。此外，多相材料的硬度不同由于浮雕形成而可能观察到。就金相学的观点来说，蚀刻的界限通常不限于基于化学、电化学或物理腐蚀的有损方法，而且也包括使真实的显微组织成为看得见的光学方法，例如特殊照明和补偿技术、相位增衬或干涉增衬（图5-35）。这些技术在5.3节已经叙述过。蚀刻的有损方法可分为电化学和物理技术。电化学蚀刻可以或不必借助于外电压电源，它广泛应用于金属材料，而陶瓷却用物理方法，比如热蚀刻、等离子体蚀刻等，都是适当的蚀刻方法。

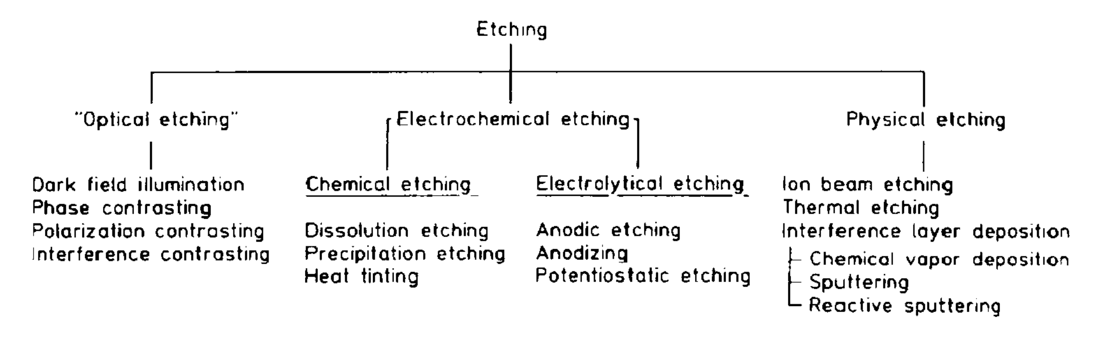


图5-35 蚀刻方法（仿照 Petzow，1976）

电化学蚀刻起因于金属与化学溶剂接触的还原（阴极反应）和氧化（阳极反应）。这些反应的程度取决于金属相对于参考电极的标准电位。因此，不同成分的显微组织组元以不同速率受腐蚀。而且，不同化学势也起源于晶体不完整性，例如晶粒间界、形变区和位错，或局部钝化或氧化层（沉淀蚀刻、色刻）和电解液中的浓度涨落。于是晶粒间界和蚀坑变成看得见的，而不同相可以用干涉色来辨别（Picklesheimer，1967）。这个方法可以用外电压来帮助（阳极氧化，恒电位蚀刻）。适合的蚀刻剂的成分可以从 Beraha 和 Shpigler，1977；Vander Voort，1984；Mills 等，1985查到。

·p. 419·

热着色（样品在氧化气氛中退火）也能够生成氧化物层产生氧敏感的金属和合金的特定色彩（Beraha 和 Shpigler，1977；Weck 和 Leistmer，1982和1983）。

等离子体蚀刻的应用目前被限于氮化硅陶瓷（O'Meara 等，1986；Täffner 等，1990）。氧和 CF_4电感耦合等离子体生成含氟原子团，并与 Si_3N_4反应形成 SiF_4。由于玻璃质晶界相不受腐蚀，因而得到清晰的凸纹，参看图5-36。

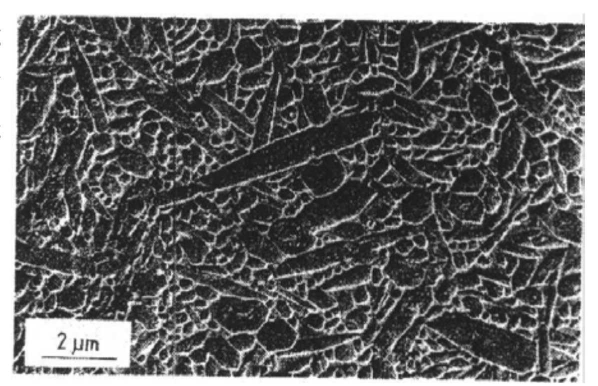


图5-36 等离子体蚀刻的硅铝氧氮陶瓷（加添15% Al_2O_3/Y_2O_3）的显微组织；注意 β-氮化硅粒子都被腐，而玻璃质相未被腐蚀（经 Krämer 同意）

热蚀刻是利用热感生的效应，例如表面

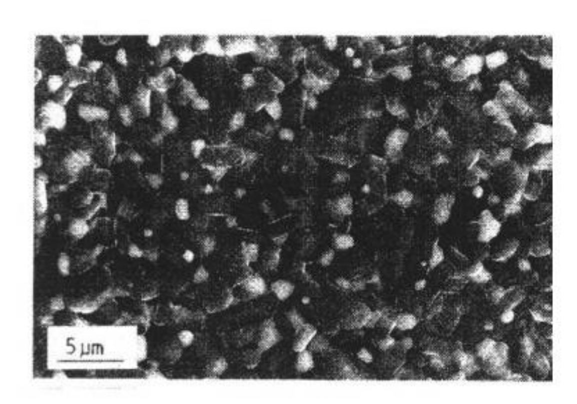


图5-37 热蚀刻的 Al_2O_3-15vol.%ZrO_2陶瓷的显微组织。白色粒子是氧化锆

和晶粒间界扩散、晶粒粗化、再结晶、蒸发和再凝聚而改变表面形态。由于金相切片相对于被截去的晶粒间界和晶粒的晶体学取向都是无规的，所以表面张力是相邻微晶与接触的汽相(空气)之间产生的，它趋向于达到平衡状态，即减少表面能。因此，表面扩散和物质的选择蒸发和再凝聚，在晶粒间界形成沟纹而接近较低的总能量的面积。另一方面，一些小缺陷，比如坑或划痕则愈合，因而，获得变光滑的表面(图5-37)。在合理时间内产生热蚀刻所需的温度约为均匀化温度的一半。为了避免在这一工艺过程中显微组织改变，建议使用温度低于制造温度100—250 C。

离子束蚀刻是利用样品在离子轰击下材料选择离解，故要求样品是导电的。对于陶瓷来说，据报道掺 Si 的 SiC 瓷器和氧化锆都有满意的结果(Bierlein 等，1958；Schlüter 等，1980)。这方法广泛应用于表面清洗和透射电子显微术样品的减薄。

5.4.5 薄切片的制备

•p. 420•

通常，所有非金属相都适合于用透射光显微术检验，倘若它们被制成透明薄片。虽然碳化硼呈现半金属光泽，却仍能成功地减薄到透明的状况。局限性只是由材料的粒径和机械特性造成的。因为光学显微术的分辨率与波长有关，容易被观察到的最小粒径为1μm数量级。然而，就机械稳定性来说，薄切片的厚度大约为5－30μm 是更合适的。因此，在很细晶粒的陶瓷中晶粒可能重叠，这就给鉴别某些光学效应造成困难，所以粒径大于5μm 是最合适的。在地球科学中，根据石英的干涉色，薄切片的厚度标准化为20—30μm。作陶瓷的品质鉴定尚未存在这样的规章，于是厚度可根据粒径和所希望观察的效应来选定。在某些情况下，切片的厚度必须与材料的透明度适应，例如碳化硼的厚度必须切到大约为5μm。

•p. 421•

制备薄切片一般需要一台刚性和很精密的切断和抛光的机器。必须考虑到数平方厘米样品一定要切开，并磨削和抛光成均匀的全部厚度为10—30μm，两表面的最终表面粗糙度小于0.1μm。第一步，将样品处理得像抛光的切片那样。陶瓷切割，埋在环氧树脂中，磨削、抛磨和抛光。精加工的表面粘到一个玻璃片上(图5-38)。经常用加拿大树脂而不用环氧树

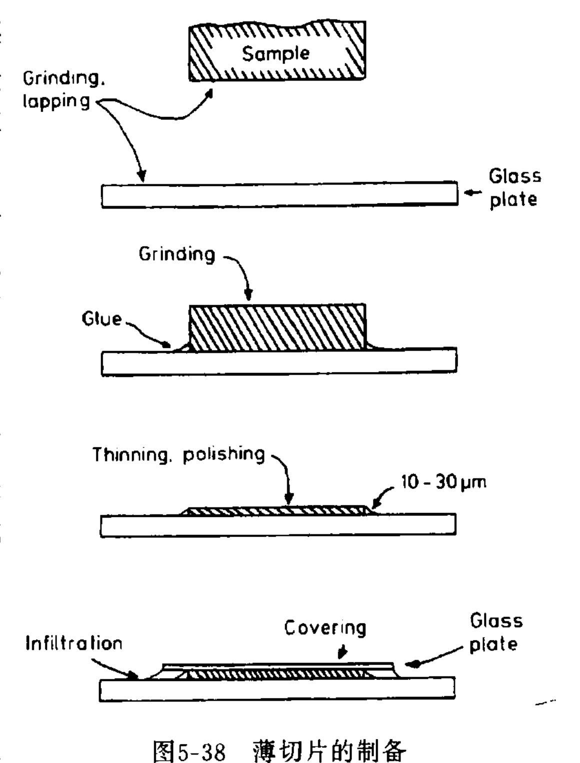


图5-38 薄切片的制备

脂，尤其是如果折射率必须知道。可是，加拿大树脂是很脆的，装卸必须有点热，而且数年后要变黄。另一方面，环氧树脂贮存数年后趋向晶化，而给使用偏振光研究造成困难或甚至不可能。为了避免在样品与样品载体之间有孔隙和气泡，粘结应该在真空浸润容器中进行。如果粘结剂硬起来了，则应将样品切到剩余厚度大约为500μm，并磨削到80—100μm，要避免粒子脱落这似乎是恰当的厚度。其次，将样品自动或用手抛磨和抛光。因为现在切片接近它的最终厚度，必须很小心地对待，并在显微镜上用偏振光反复地检验。如果切片的所有地区都展现相似的干涉色，这就是达到均匀的厚度。大体上，如果所有粒子显示出灰色、褐-黄色、绿-蓝色的彩色（随双折射而定），那么就是达到最终厚度了，楔状切片在一个隅角显示出暗灰色的颜色，在另一隅角则呈深光亮色。作为最后一步，用一薄玻璃片盖住样品，并渗入稀环氧树脂或加拿大树脂。没有玻璃盖片的样品也可利用来作反射光束研究以及作微探针分析。

5.5 参考文献

Allen, R. D. (1956), *American Mineralogist 41*, 245.

Barrett, J. (1974), in: *Metallographic Specimen Preparation Optical and Electron Microscopy:* McCall, J. L., Mueller, W. M. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 69–76.

Bartz, G. (1973), *Praktische Metallographie 10*, 311.

Batsanov, S. S. (1961), *Refractometry and crystal structure*. New York: Consultants Bureau.

Becke, F. (1905), in: *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen 24*, 1; (1909), *28*, 290.

Beraha, E., Shpigler, B. (1977). *Color Metallography:* Metals Park, OH: ASM.

Berek, M. (1931 a), in: *Centralblatt für Mineralogie, Abt. A No. 6*, pp. 198–209.

Berek, M. (1931 b), in: *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen Beilage 64, Abteilung A*, pp. 123–136.

Berek, M. (1937), in: *Fortschritte der Mineralogie 22*, pp. 1 104.

Beyer, H. (1974), *Theorie und Praxis der Interferenzmikroskopie*. Leipzig (GDR).

Bierlein, T. K., Newkirk, H. W., Mastel, B. (1958), in: *J. Am. Ceram. Soc. 41*, p. 196.

Blumenkamp, H. J., Wallura, E., Hoven, H., Koizlik, K., Nickel, H. (1980), in: *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1673*.

Cameron, E. N. (1961), *Ore microscopy*. New York: John Wiley and Sons.

Cathcart, J. V., Peterson, G. F., Sparks, C. J. (1967), in: *Surfaces and Interior Chemical and Physical Characteristics:* Burke, C. J., Reed, T. A., Weiss, G. A. (Eds.). Syracuse: University Press.

Clinton, D. J., Morell, R., McNamee, M. (1986), *Brit. Ceram. Trans. J. 85*, 175.

Freund, H. (Ed.) (1968), *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, 8 Volumes. Frankfurt/Main: Umschau-Verlag.

Galopin, R., Henry, N. F. M. (1972), *Microscopic Study of Opaque Minerals*. Cambridge: W. Heffer and Sons, Ltd.

Hofmann, S., Exner, H. E. (1974). *Zeitschrift für Metallkunde 65 (12)*, 778.

Jaffe, H. W. (1956), *American Mineralogist 41*, 757.

King, A. G. (1971), *J. Am. Ceram. Soc. 53 (7)*, 424.

Lihl, F., Mayer, H. (1960), *Zeitschrift für Metallkunde 51*, 186.

McConnell, D. (1967), *Geochim. et Cosmochim. Acta 39*, 1479.

McLaughlin, H. B. (1974), in: *Metallographic Specimen Preparation Optical and Electron Microscopy:* McCall, J. L., Mueller, W. M. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 55–68.

Mills, K., Davis, J. R., Destefani, J. D., Dieterich, D. A., Crankovic, G. M., Frissell, H. J. (Eds.) (1985), *Metals Handbook 9th. ed.*, Vol. 9: *Metallography and Microstructures*. Metals Park, OH: ASM International.

O'Meara, C., Nilsson, P., Dunlop, G. L. (1986), *Journal de Physique, Colloque C1, Supplement au n° 2, Tome 47*, C297.

Petrofes, N. F., Gadalla, A. M. (1988), *Ceramic Bulletin 67*, 1048.

Petzow, G. (1976), *Metallographisches Ätzen, Metallkundlich-Technische Reihe 1*. Stuttgart, Berlin: Gebr. Borntraeger, new edition in 1991/92.

Picklesimer, M. L. (1967), *Microscope 53*.

Rice, R. W. (1974), in: *Ceramics for High-Performance Applications:* Burke, J. J., Gorum, A. E., Katz, R. N. (Eds.). Chestnut Hill (MA): Brook Hill Publ. Co., pp. 287–343.

Rosenbusch, H., Wülfling, E. A. (1921/1924), *Mikroscopische Physiographie I, Part 1*. Stuttgart: Nägele und Obermiller.

Schlüter, P., Wallace, J. S., Elssner, G. (1980), *Sonderbände der Praktischen Metallographie 11*. Stuttgart: Dr. Riederer-Verlag, p. 291.

Täffner, U., Hoffmann, M. J., Krämer, M. (1990), *Z. Praktische Metallographie 27*, 385.

Tobi, A. C. (1946), *Am. Mineralogist 41*, 516.

Vander Voort, G. F. (1984), *Metallography: Principle and Practice*. New York: McGraw-Hill.

Wahlstrom, E. E. (1979), *Optical Crystallography, 5th. ed.* New York: John Wiley and Sons.

Weck, E., Leistner, E. (1982), *Metallographic Instructions for Colour Etching by Immersion Part I: Klemm Colour Etching*. Düsseldorf: Deutscher Verlag für Schweißtechnik.

Weck, E., Leistner, E. (1983), *Metallographic Instructions for Colour Etching by Immersion Part II: Beraha Colour Etchants and Their Different Variants*. Düsseldorf: Deutscher Verlag für Schweißtechnik.

West, C. D. (1936), *American Mineralogist 21*, 245.

Winchell, H. (1946), *American Mineralogist 31*, 43.

Zieler, H. W. (1969), *Microscope 17*, 249.

Zum Gahr, K. H. (1987), *Microstructure and Wear of Materials, Tribology Series 10*. Amsterdam: Elsevier.

一般阅读资料

Bell, E. E. (1967), in: *Encyclopedia of Physics XXV/2a:* Flügge, S. (Ed.). Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer, pp. 1–58.

Blum, M. E., French, P. M., Vander Voort, G. F., (Eds.) (1987), *Field Metallography, Failure Analysis and Metallography, Microstructural Science 15*. Columbus (OH): The Int. Metallogr. Soc.; and Metals Park (OH): ASM International.

Cameron, E. N. (1957), *Economic Geology 45*, 719.

Cherkasov, Y. U. (1960), *International Geology Review 2*, 218.

Drude, P. (1929), *Theory of Optics*. London: Longman & Green.

Perryman, E. C. W. (1952), in: *Polarized Light in Metallography:* Conn, G. K., Bradshaw, F. J. (Eds.). London: Butterworths, pp. 70–89.

Ramachandran, G. N., Ramaseshan, S. (1961), in: *Encyclopedia of Physics XXV/1:* Flügge, S. (Ed.). Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer, pp. 1–217.
Schneiderhöhn, H. (1952), *Erzmikroskopisches Praktikum*. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
Saenz, N. T. (1989), *Proc. ISM/ASM Annual Meeting*. Charlotte (SC).
Samuels, L. E. (1962), *Metallurgia 66 (396)*, pp. 187.
Wilcox, R. E. (1956), *American Mineralogist 41*, 683.
Wright, F. E. (1919), *American Philosophical Soc., Transactions 58*, 401.
Zieler, H. W. (1974), *The Optical Performance of the Light Microscope, Microscope Publications Ltd.*, Part 1 (1972), Part 2 (1974).

Recommended Periodicals

Metallography, An International Journal on Materials Structure and Behaviour. Bagnall, Ch. (Ed.), Journal of the International Metallographical Society. New York: Elsevier.
Praktische Metallographie/Practical Metallography. Petzow, G. (Ed.). Stuttgart: Dr. Riederer-Verlag.

6 原子光谱法

Eileen M. Skelly Frame
GE Corporate Research and Development, Materials
Characterization Laboratory, Schenectady, NY, U. S. A.
Peter N. Keliher†
Chemistry Department, Villanova University, Villanova, PA, U. S. A.
(孙 靖 张功杼 译)

目录

符号与缩语表

a	吸光率
A	吸光度
b	吸光路径长度
c	分析物浓度
I	通过原子化池后光的能量
I_0	入射光能量
k	置信系数
m	斜率
M_j	总磁量子数
s_{bk}	空白测量值标准偏差
S	分析信号

T 透射率

AAS 原子吸收光谱法

AES 原子发射光谱法

AFS 原子荧光光谱法

ASTM 美国材料测试学会

CEWM-AA 连续光栅波长调制原子吸收光度计

DCP 直流等离子体

DL 检出限

EDL 无极放电灯

EDTA 乙二胺四乙酸

ESCA 光电子能谱法

ETA 电热原子化

FANES 炉原子化非热发射原子光谱法

FIA 流动注射分析

GC 液相色谱

GD 辉光放电

GF 石墨炉

HCL 空心阴极灯

HPLC 高效液相色谱

ICP 电感耦合等离子体

LEAFS 激光激发原子荧光光谱

LOD 检出限

LOQ 定量极限

MIBK 4-甲基-2-戊酮

MIP 微波诱导等离子体

MS 质谱

MX 金属阳离子的样品溶液

NAA 中子活化分析

NIST 美国国家标准技术研究所

PMT 光电倍增管

RSD 相对标准偏差

SAS 应用光谱学会

SRM 标准物质

SSMS 火花源质谱

VDL 蒸气放电灯

VIS-NIR 可见光区-近红外光区

XRF X 射线荧光分析

· p. 427 ·

6.1 引　　言

本章将从分析化学的角度讨论一些有关原子光谱法(也称原子光谱学)的问题。原子光谱法中有三个主要的分支(在每个分支中还有很多次级分支),它们分别是原子发射光谱法(AES)、原子吸收光谱法(AAS)及原子荧光光谱法(AFS)。在这些技术中通常都需要一个高温原子化池,在其中产生被分析物的原子。这些原子化池包括化学燃烧火焰如空气-乙炔火焰、氧化亚氮-乙炔火焰及电弧、光花放电装置和等离子体。等离子体是一种惰性气体,通常是 Ar 气的自持放电过程。在多种等离子体中最常用的是电感耦合等离子体(ICP);直流等离子体和各类微波诱导等离子体在原子光谱法中也有一些应用。虽然用一些特殊的仪器设备,原子光谱法可以测定一些非金属元素,但原子光谱法的主要应用还是用其测定金属及准金属元素。

在 AES 技术中,基态原子在原子化池中受热激发跃迁至激发态,当这些电子返回至基态时,即伴随发射出特征谱线。在 AAS 技术中是用一外部辐射光源激发原子化池中被测原子的价电子,使其吸收特征光跃迁至激发态,AAS 中的吸收信号大小取决于原子化池中被测基态原子数的多少。对被外部辐射光源激发至激发态的原子不再做进一步的测定。而 AFS 技术则可以看做是随后测定被激发原子发射线的一种原子中价电子的激发过程。

在所有这些技术中,都是检测原子中价电子及其在紫外(200－400nm)、可见(400－800nm)或近红外区(800－900nm)波长范围内的锐线特征辐射(发射或吸收)线。通过检测一些适当的特征光谱波长,即可对样品进行定性分析。通过测定某一谱线的发射或吸收的相对强度,即可进行被测元素的定量分析。

6.2 历史背景

人类首先观察到的光谱是太阳、月亮、星星等发射出的连续光谱。当然人类第一个直接观察到的光谱是雨后彩虹,当时人们不能解释此现象,就把它归结于是某种超自然力。古代人认为"雨后,彩虹将回到魔力金瓶中"。直到 1704 年,牛顿才提出问题:"当混合物体被加热超过某一程度时,不也发射出一种光或辐射吗?这些发射作用不是由混合物体中某部分的振动引起的吗?"。随后,牛顿利用玻璃棱镜研究了太阳的光谱,并观察到了七色的彩虹光谱,这七种颜色为红、橙、黄、绿、蓝、靛蓝、紫等七色(缩写词 Roy G. Biv 表示了七种可见光谱由长波至短波的排列顺序)。

6.2.1　19 世纪的光谱学

· p. 428 ·

从原始角度讲,现代原子光谱技术的发展可追溯到 19 世纪初期。英国物理学家 William H. Wollasten 观察到了太阳光谱中的暗线,这些暗线被认为是颜色间的边界区。Wollaston 注意到:

"红色的边界暗线 A 有些使人迷惑不解,红色与绿色间的边界暗线 B 在棱镜的某一

位置上非常清晰，紫色的两条边界暗线D线和E线也如此。但是绿色与蓝色之间的边界暗线C线不像其它边界暗线那样清晰。在其它一些实验中，也可以观察到清晰的边界暗线F线和G线，但这两条暗线似乎存在某些错误”。Wollaston(1802)。

在当时Wollaston并不理解暗线的本质，现在我们知道这些暗线实际是一些吸收线，但是直到Wollaston的实验完成很多年以后人们才揭示了暗线的本质。Wollaston的主要兴趣集中在他所观察到的光线的颜色上，他用蜡烛光线及静电光源重复做实验，因而他是首先观察到发射光谱的人之一。正如McGucken(1965)在其“19世纪的光谱学”一书中所提到那样，Wollaston观察到蜡烛火焰底部的蓝色光线有五个像：第一个像是被亮黄色光线包围的、宽的红色的像；第二、第三个为绿色；第四、第五个为蓝色。对于蓝色的电光源，它也有很多个像，这些像与蜡烛的有所不同。他认为没必要再进一步描述这些随光强度而发生变化的像的外观，而且他也不能解释这些现象。所以Wollaston停止了实验。又经历了很多年，19世纪的光谱学家们才清楚地认识了亮黄色光线的本质。

1814年，Fraunhofer使太阳光通过一入射狭缝进入到黑暗的房间中，然后再使光线通过放置在经纬仪上的棱镜进行分光，经纬仪是一种通过在X轴、Y轴方向上调节目测望远镜来测量垂直与水平角度的仪器，在经纬仪上他有了惊奇的发现。

“我想看到太阳光线的彩色像是否有与灯光一样的亮带，但我并没有看到这样的亮带，而是在望远镜中看到数不清的或强或弱的竖线，这些竖线比彩色像要暗得多，有些几乎是全暗的”。(Fraunhofer，1814)。

Fraunhofer又独立地重新发现了曾在1802年被Wollaston最先观察到的暗线，所以今天这些吸收线更多地被称为Fraunhofer线而不是Wollaston线。Fraunhofer共发现了574条暗线，还绘制出了强度最大的暗线。但他也并不理解暗线的本质，也认为这些暗线是颜色之间的边界线。

· p. 429 ·

正如McGucken(1969年)所述，Fraunhofer的研究工作是在人们对光学产生极大兴趣，并且光学研究取得快速发展的历史时期内进行的。在Wollaston及Fraunhofer发表其研究报告的这一期间，Brewster研究并发现了当代光学发展史上非常有意义的现象，即偏振作用。1822年，Brewster发表文章介绍了一种用以产生单色黄光的灯光源，这是Brewster及其他人的许多试图解释Fraunhofer暗线的文章中的第一篇。许多不同的理论被“证实”，然后又被推翻。在这段时间内，一些利用火焰光谱进行化学分析的尝试发展起来了。1823年，Herschel描述了用酒精灯做为火焰激发光源得到的火焰发射光谱。

1825年，为了获得比Brewster型单色灯更均匀、更亮的黄色光，Talbot(1826)将酒精灯芯蘸满食盐溶液燃烧使其发光，用此方法来产生均匀的黄色光。然而他发现精确地测定均匀黄色光是很困难的。

“我发现不论灯芯蘸满$NaCl$、Na_2SO_4、Na_2CO_3或($NaHCO_3$)时，燃烧的现象都是一样的，都发射出黄光。而用钾的硝酸盐、氯化物、硫酸盐或碳酸化物蘸满灯芯燃烧时都发射出淡蓝色的光。所以说，当火焰发出黄色的光时表示钠存在，否则可推断钠不存在。”(Talbot，1826)

根据McGucken(1969)所述，Talbot发现当蜡烛或铂丝接触到手或肥皂水后，其燃烧也发射出黄光，当然今天我们知道这也是由于钠原子的激发引起的。Talbot(1826)还注意

到将食盐溶液洒到铂丝上，使其燃烧能发出黄光，盐毕剥作响。然后用水蘸湿铂丝，再燃烧还会发生此现象，发出黄光。后面的实验现象使 Talbot 想到黄光可能是由于结晶的水引起的，而并不是由钠引起的。木头、象牙、纸张等燃烧也发生相似的现象，这些物质中和钠盐共同具有的组分就是水。但是后来，Talbot 面临的问题是如何解释为什么钾盐不发射出黄光。最后 Talbot 得出结论，水不是产生黄光的根本原因。如硫磺燃烧也发出黄光，但它与水毫无共同之处。McGucken(1969)指出 Talbot 的文章对普遍存在的黄色光问题做出了很好的说明，这个问题困扰了光谱学家很长时间，而且是光谱学发展过程中的主要障碍。

1834 年，Talbot 发表了一篇很重要的文章，题为“与光学科学相关的事实”。在这篇文章中，他观察到很容易从锂的发射火焰中区分锶的发射线。

“氧化锶火焰除了发射出橙色辐射光及清晰的蓝色辐射光以外，还发射出大量的红色辐射光线，每条辐射线都被暗线分隔开；氧化锂火焰只发射出单一的红色辐射光线，因此我犹豫、不敢断言，如果不知道其它有关的方法及信息，是否只用光学分析的方法就能很好地区分两种物质的微小差异。”(Talbot，1834)。

今天，大多数化学专业的学生都能用 Bunsen 型燃烧器及铂丝对多种金属进行简单的

证实其他人有关某一火焰只发射出某一单色光的断言，他实验了很多物质的不同火焰，并且发现在这些火焰呈现出不同光线颜色的同时，经棱镜分光后还表明每种颜色的光线内还包含有多种光谱线。例如灯芯蘸满食盐水的酒精灯燃烧，在发出黄色光的同时，还发射出光强度较弱的其它颜色光。Draper 概括出很多火焰的光谱比以前所想象的要简单的结论。1845 年米勒第一个公开发表了火焰的光谱简图，在其题为"光线通过彩色蒸气、气体及某些彩色火焰时产生的棱镜分光光谱的观察与实验"的文章中，他描绘出了钙、铜、氯化钡、硼酸、硝酸锶等的光谱图，每个谱图中都包含有很多条亮线及带状光谱。而且每种物质的光谱中都有一条亮黄线，这条亮黄线是铁、铂、钢、锌等在氢、氧火焰中激发出来的众多"明亮"谱线中唯一的一条可见光线。但后来米勒注意到，除上述五种物质在其它波长范围内似乎有某些特征发射光线外，氯化钠也发射出这条特征谱线。正如 McGucken(1969)所指出的那样，Draper 和米勒的研究结果阻碍了化学光谱分析技术的进一步发展，它使研究某一元素更深层次的光谱线特性变成是不可能的了。

· p. 431 ·

1851 年，Antoine Masson 更深入地研究了电子光谱，并且进一步证实了 Wheatstone 的有关某一金属具有其特征光谱线的论断。他也观察到了所有金属在某一位置上共同具有的"公用谱线"，但其强度依金属的不同有所改变。Masson 第一个给出了锑、铋、镉、碳、铜、铁、铅、锡、锌等金属比较详细的电光源光谱图。1853 年，Anders Ångström 指出，通常所称的金属的电光源实际是两种光谱所产生的重叠光谱，一个是金属电极的光谱，一个是包围电极的气体产生的光谱。McGucken(1969)认为这是一个很重要的发现，因为到那时，人们只知道气体会产生一定的吸收光谱，而从没想到过气体也能产生发射光谱。

1854 年，Leon Focault 使太阳光通过一碳电弧光谱，他观察到电弧光谱中的双黄线与太阳光线中的双黄线很精确地符合在一起了。然而令他惊奇的是他发现电弧吸收了来自太阳光线中的黄色光，因此 Focault 总结到"电弧作为一个介质，它自己可以发射黄色 D 线，同时当有光线通过此介质时，它又可吸收黄色 D 线。"

1857 年，William Swan 试图用碳氢化合物火焰试验来解释一些有关人工光源(非太阳光)的现象，为了达到此目的，他必须利用无色火焰。很幸运，他认识到了由 Bunsen 和 Roscoe 发明的一种新型燃烧器(现在被称为 Bunsen 型燃烧器)的优点，并用此新型燃烧器进行了它的研究工作。McGucken(1969)指出 Swan 使用 Bunsen 型燃烧器对他们各自的研究工作起到了相互推动的作用，Bunsen 型燃烧器帮助 Swan 在研究工作中取得了一些新的发现；反过来这些研究结果为 Bunsen 及 Kirchoff 的进一步光谱分析研究工作提供了信息。Swan 描述到 Bunsen 型燃烧器的火焰中至少可以分为两个明显的部分，即发出强蓝绿色光的空心锥形火焰中心区及包围中心区的浅紫色火焰边界区。他注意到，由于火焰内部发出强光，所以相对而言，火焰外部边界区的颜色更容易受到"外来物质"的影响而发生颜色的变化。Swan 还观察到在有灰尘的空气中，火焰会呈现出"大量闪烁的黄色亮点"，随后他又确定了"在此情况下，物质部分小到什么程度还能感觉到其存在"，这是文献中第一次有关"检出限"的报道。

· p. 432 ·

"用最小刻度为 1/100g(重量单位，1g＝64. 8mg)的天平准确称量 1/10g 食盐，溶于 50 000g 蒸馏水中。将两条尽可能相同的铂丝放到 Bunsen 燃烧器中燃烧，直至火焰中的颜

色消失或近似于无色。然后将其中的一条铂丝浸入到食盐溶液中，另一条铂丝浸入到蒸馏水中。粘到铂丝上食盐溶液的量一般来说要小于1/20g。将两铂丝置于火焰上方使水分蒸发，然后再置于火焰中，当蘸有食盐水的铂丝放置到火焰中时，它就发出亮黄色的光，很容易与蘸有蒸馏水的铂丝区别开。这就证明小于1/1 000 000g的氯化钠可以使火焰发射出明显的黄色亮光，钠和氯离了的当量分别为23和35.5，所以可推算出在火焰中钠的量不超过1/2 500 000g时仍可被很灵敏地反映出来。如果能获得无黄色光的火焰，而且火焰中的黄色光只由实验中注入到火焰中的氯化钠发射出来，那么显而易见，我们就可以观测到由更少量钠所发射出的特征黄光。利用火焰中物质发生燃烧所发射出的光谱现象来决定燃烧物质的化学组成时要十分小心，因为火焰光谱中最亮的Fraunhofer黄色R线能产生很亮的光亮，当将极少量的食盐注入到火焰中时，其产生的光谱线很弱或消失，这时就可能产生问题，很难确定火焰中黄色光线是由燃料油脂中碳氢燃烧产生的，还是由于油脂中包含的很少量的氯化钠引起的。进一步考虑一下钠盐在自然界中分布的广泛性及其发射出黄光时所需的能量，我们似乎可以很确定地说，所有火焰中呈现出的R黄线都是由于极少量钠的存在引起的。

Swan的研究结果带来了两项很重要的新发现。首先它使很多光谱图，包括金属的电光源光谱图变得简单化了。如McGucken(1969)指出的那样，更重要的是其史无前例地提出了原子光谱法灵敏度的概念。如果说可以从其研究结果中获得一些确定的知识的话，那么一是原子光谱的操作需要在高纯介质中进行；另一个就是再也不像从前那样被一些非纯物质产生的光谱所困扰。

1859年，van der Willigen用金属丝做为极靴来考察电子光谱。当将电极用水湿润，然后再激发时，他观察到了强度很大的黄色发射线，根据Swan的工作结果，他也把这一谱线归结为是残余钠产生的。当用盐酸湿润电极、再激发，他发现各种金属的光谱线强度都增加了。他解释了当金属在氯中燃烧时谱线强度增加的原因，他认为是由于形成了挥发性的氯化物，使金属部分在更大范围内扩散，从而加大了发射强度。在进一步的研究工作中，他首先用水和酸湿润铂电极片（要求铂不呈现任何特征谱带），然后再分别用氯化钠、氯化钙、硝酸钙、氯化锶等润湿电极，再使其激发观察金属的特征谱线带，他发现氯化物的谱线都特别亮，硝酸钙也有此现象，但硫化物不明显。他总结到把这些所观察的金属“带到光谱线里去”，能使谱线强度增加。

• p. 433 •

这里有很重要的一点应注意，van der Willigen已注意到金属氯化物所发射出的光谱线与组成它的金属所发射出的光谱线是完全一致的。这就导致了被McGucken称为“Bunsen和Kirchoff的伟大成就”的研究成果，在他们题为“通过光谱观察进行化学分析”的经典文章中，Bunsen和Kirchoff(1860)将van der Willigen的工作拓展到包括无变化的硫酸盐及其它盐类，得到了很好的实验结果。只要将某一盐类置于火焰中，通过观察其发射光谱，马上就能确定组成盐类的金属元素。由Bunsen和Kirchoff发明的观察光谱线的仪器系统比以前的任何系统都精制，为了消除外部光线的影响，他们将仪器系统中的光线准直管及分光棱镜安装在暗盒中。McGucken(1969)指出：Bunsen做为一个化学家的能力及学识使Swan所希望的纯净光源的设想变为现实，他甚至将盐类在铂容器中经14道工序的结晶或沉淀进行尽可能的分离、提纯。将铂丝前端弯成一合适的小圆孔（如van der Willi-

gen 在试验中所作,1859),使盐类附着于小圆孔上,然后将铂丝上的盐类置于准直管前的无色火焰上进行熔融、激发,观察其发射光谱。用这种方法 Bunsen 和 Kirchoff 系统地检验了钙、锂、钠、锶等金属的溴化物、碳酸盐、氯化物、氢氧化物、碘化物及硫酸盐,他们总结实验结果如下:

"金属与不同的基团化合,其化学过程是各不相同的,不同盐类火焰的温度呈现出很大的区别,但这些因素对每个金属元素特征谱线的位置并没有造成任何影响。"(Bunsen 和 Kirchoff,1860)。

这是一个很重要的发现,取代了以前关于每种金属盐类有不同光谱线的结论,他们认为光谱总数就是各种金属所发射出光谱的总数。不论金属在化学上与其它何种基团化合或怎样与其化合,其发射的特征光谱都是相同的。在他们文章中的彩色附图表示了氯化物的光谱线图。为了说明每种被研究的金属通常发射出同种强度的光谱线,Bunsen 和 Kirchoff 比较了金属氯化物的火焰光谱和电光源光谱,实验中电光源光谱通过两个置于玻璃管中的铂电极间的放电产生,在两个电极上分别固定有一小块被研究的金属。

McGucken(1969)评述说 Bunsen 和 Kirchoff 所描述的光谱线过于简单了,他们受所用仪器的局限只能观察到一些很显著的金属特征谱线,然而从化学分析的角度出发,这些谱线已经足够了。分析工作者只需知道某一特征谱线是由何种金属发出的,即可达到区别不同盐类的目的。

• p. 434 •

在 Bunsen 和 Kirchoff 开始进行合作研究工作以后不久,Kirchoff 就碰到对有关 Fraunhofer 谱线的解释问题。他观察穿过一个加有盐分火焰的太阳光谱,这个方法就是他和 Bunsen 用来比较火焰光谱和太阳光谱的方法。只不过将带盐分的火焰放在谱仪的狭缝的前面。实验结果发现,如果太阳光很弱时,那么两条 D 线(Na 的特征谱线)便为两条亮线所代替;相反,如果太阳光的强度超过某一极限值时,那么两条 D 暗线就比不使用盐类火焰时要清晰得多。正如 McGucken(1969)所指出的那样,后一结果大大超过了 Kirchoff 的预料,更令他惊奇的是,他发现含锂火焰的亮线不出现与太阳光谱中相应的暗线(太阳中没有锂);只有当它穿过一含锂火焰时才能出现暗线。稍后 Kirchoff 解释了这一现象。在1860年他发表的一篇题为"不同物体对光和热辐射及吸收能量的关系"的论文中,他描述到:"火焰的辐射能量在此波长上十分明显,相比之下其它各色的可见光很弱,因此,锂火焰吸收的能量必然是在这些波长上最多,而在其它部分可见光便很少。所以如果用适当的方法产生一连续光谱光源和将锂火焰放在光源与谱仪的狭缝之间,那么只在锂线处的光谱受到影响。虽然连续光谱的亮度会由于火焰的辐射而增大,但是对于特定波长的光谱会因吸收能量而减弱。"(Kirchoff,1860)。

McGucken(1969)指出,当 Kirchoff 下一步尝试解释"自蚀现象"时,虽然他的解释还很不完善,但他的思路很清晰,在其文章"太阳光谱研究"(1862—1863)一文中,他以钠线为例进行说明,而没有提及其在1860年发表的理论性文章,他认为假设钠的火焰可以反过来吸收折射回来的自己的发射光,同时它又可以很好地透射其它的辐射光,那么"自蚀现象"就很好解释,他描述到:

很明显,如果铂丝辐射出大量的光,那么火焰中由于吸收而产生的光损失一定比在火焰发光体中获得的光强度要大,所以钠的谱线要比其相邻部分的谱线要暗,虽然其发光强

度大于钠火焰产生的光线强度，但与其相邻部分比，它似乎还是黑色的(Kirchoff，1862—1863)。

McGucken(1969)指出，虽然 Kirchoff 没有能完全解释产生 Fraunhofer 线的原因，但在很多的研究实例中表明他已将光谱线与金属的物理性质联系起来了。没能完全解释一些光谱现象，并没有阻止 Kirchoff 和其他人开始进行有关测定太阳气氛中成分组成的工作。Kirchoff 的工作是一个重大的进展，它为实用原子光谱奠定了基础，同时 Bunsen 和 Kirchoff 也为原子光谱分析技术的发展奠定了实验基础。McGucken(1969)概括了他在原子光谱分析方面的开创性工作，并指出"他提出大量的理论问题有待于子孙后代思考"。
• p.435 •

继 Bunsen 和 Kirchoff 的开创性工作之后，19 世纪后期原子光谱技术的发展不是很快。但在 1870 年，Janssen 描述了一种定量测定钠的方法，他用 Bunsen 型燃烧器做为激发光源，用铂丝将样品引入到火焰中，通过将样品发射的谱线强度与已知浓度的一系列标准物的谱线强度进行目测比较的方法确定样品中钠的浓度。为了优化这一方法，Champion、Pellet 和 Grenier(1873)同时用两个火焰来测定钠，一个火焰激发未知样品，一个火焰激发标准物，同时观察其光谱线。用此方法测定了植物灰化产物中的钠，准确度达到 2%—5% 以内。1877 年 Gouy 结论性地说明了火焰的辐射光强度是火焰尺寸与进入火焰中被分析物数量的函数。为了控制这些因素，Gouy(1879)设计了一种气动原子化器，使样品定量地注入到火焰中，大大提高了测定结果的准确度及精度。

最近 Schrenk(1988)对原子发射光谱分析技术使用的高能量激发光源做了深入的历史回顾。他指出：19 世纪末期，火花、直流电弧等激发光源已成为原子光谱技术中原子激发的有力工具。火花激发过程由使用摩擦生电机到使用感应线圈；同时直流电弧也由用电池产生直流电弧过渡到用直流发生器产生。Schrenk(1988)还指出，高灵敏度感光乳剂的发展使其很快地应用于谱线强度的记录，并为以后发射光谱技术的进一步研究及发展敞开了大门。

6.2.2 20 世纪的光谱学

正如 Schrenk(1986)所描述的那样，从 Gouy 时代开始至 1928 年 Lundegardh 在瑞士所开展的一些先驱性研究工作这段时间内，人们很少做有关火焰发射法分析技术方面的较深入的研究工作。那时的激发光源通常是 Bunsen 型天燃气和空气燃烧器或酒精灯，这些火焰的温度通常比较低，只能用来激发一些比较容易激发的元素。Lundegardh(1929)利用空气-乙炔火焰得到了温度很高的化学燃烧火焰，他还改进了由 Gouy 发明的气动型原子化器，利用自己设计的光电光度计检测了谱线的强度，用标准物质绘制出工作曲线，报告出了 24 个元素的分析测试数据。Ells 和 Marshall(1939)在美国最先利用 Lundegardh 技术完成了泥土样品中多种金属元素的测定。随后 Griggs(1939)、Cholak 和 Hubbard(1944)也发表文章报道了此类研究结果。

Schrenk(1986)认为火焰激发原子光谱技术的"现代时期"应开始于 1940 年商品化火焰光度计(Perkin-Elmer 公司)的问世。这套仪器系统是由 Barnes 及其同事发展起来的(1945 年)，其中包括用改进的 Mecker 型空气-天然气燃烧器作为"原子化池"。1948 年 Beckman 公司将火焰-吸气装置引进到 DU 型分光光度计中，这是一种直接注入式燃烧

器，有时也称为（错误地）完全燃烧型燃烧器，现在这种燃烧器通常称为 Beckman 燃烧器。1986 年 Schrenk 在其综述性文章中回顾了化学燃烧火焰型燃烧器的发展历程。1988 年他又撰写文章总结了用于发射光谱分析技术的各类高能激发光源（电弧、火花、等离子体）及其发展。

• p. 436 •

实用型的 AAS 和 AFS 技术直到 20 世纪中期还没有完全发展起来。Wood（1905）报道了原子荧光，随后 Nichols 和 Howes（1923a，1923b）也报道了有关研究结果。但这些报道并不是侧重于原子荧光在元素分析应用中的潜力。1939 年 Woodson 发展了一种测定空气中汞蒸气的分析技术，但并未对此进行更深入的研究，只注意到了汞是唯一在室温下有很高单原子蒸气压的元素（惰性气体除外），当时此测定技术并没有得到广泛的应用。很多年以后 Hatch 和 Ott（1968）又“重新发现”了这种方法。

1955 年，Walsh 和 Alkemade 等分别发表不同文章，明确指出了 AAS 法做为分析技术的巨大潜力，Walsh 为 AAS 法奠定了深厚的理论基础，所以他被认为是现代 AAS 技术之父。空心阴极灯（HCL）做为 AAS 的激发光源，而且 HCL 的信号可调制，以消除火焰中原子发射造成的干扰，达到准确测定原子吸收值的目的。在一篇很重要、很有意义的文章中，Willis（1965）把预混合型氧化亚氮-乙炔火焰用于激发难熔元素，使能够用 AAS 法分析的元素数量由 35 个增加到 70 个。1960 年前后，很多的研究者作了大量有关利用“非火焰”装置来降低检出限的工作，比较重要的文章包括由 L'vov（1961）和 Woodruff 等（1968）发表的研究报告。

Robinson（1961）指出：“在火焰中通过光辐射对原子直接进行激发是可能的。”这就将 AFS 法从科研领域过渡到实际分析应用的范畴。Winefordner 和 Vickers（1964）利用金属蒸气放电灯做为激发光源，得到了测定多种元素良好的检出限。在相关工作中，Veillon（1966）等用连续氙电弧光源做为 AFS 的激发光源。大约与此同时，伦敦皇家科学院的 West 等（1966a，1966b）利用实验室中组装的微波（2450MHz）无极放电灯（EDL）作为激发光源进行 AFS 技术的研究，结果表明 EDL 灯适用于 30 多个元素的 AFS 法分析。

早期的商品化 AAS 仪器出现在 1960 年，最早的仪器系统是由 Hilger 和 Watts 在英国发展起来的，随后 Perkin-Elmer 公司也很快制造出了此类仪器。今天，在国际市场上至少有 15 个仪器生产厂家能够提供商品化的 AAS 仪器。1970 年 Technicon 公司率先生产出六通道 AFS 仪器系统，并投放市场，但约两年后即停产。只有一家公司（Baird 公司）生产能够同时进行多元素分析的 ICP-AFS 仪器。

6.3　原子光谱法的基本概念

本章节的目的就是讨论一些有关原子光谱法的基本概念，除了讲述原子发射光谱（AES）、原子吸收光谱（AAS）及原子荧光光谱（AFS）三种技术的区别以外，着重讲述此三种技术的共同点。正如“原子”所表达的那样，此三种技术所涉及的都是原子的谱线。原子是保持元素性质的最小单位，在所有的原子光谱法中，都是通过操作气体、液体或固体样品来产生原子，完成这个过程的装置通常称为*原子储存器*（*或原子化池*）。如前所述，这通常是一个简单的高温装置，用来产生原子。不同种类的原子化池，包括化学燃烧火焰、电弧

及火花放电、高温等离子体等将在 6.4 节中讨论。

• p. 437 •

原子由带正电荷的原子核及电子(带负电荷)组成,原子核中又包含有质子(带正电荷)和中子(不带电)。电子量子化地分布在距原子核不同距离的一系列分立的电子壳层内或轨道内,第一电子壳层一般称为 K 层;第二电子壳层称为 L 层等等。每个电子层中又分为一个或多个亚层,由于历史原因,一般称为 s、p、d、f 亚层,主电子层中所包含的亚层数由主电子层数决定。如第一(K)个电子层中只包含一个亚层(s),第二(L)个电子层包含两个亚层(s、p),第三(M)个电子层中包含有三个电子亚层(s、p、d)。带正电荷的质子数与元素的原子序数是相同的,中性原子中都含有质子,有时原子化池中也可以产生质子。在原子中质子数目与电子数目是相等的。中子增加原子的质量或重量,但电子却决定着每个元素的特征原子光谱。例如 Na 元素,其原子数是 11,所以在其原子核中有 11 个质子和 11 个电子,其中 2 个电子分布在 K 层中,8 个电子分布在 L 层中(2 个在 Ls 层,6 个在 Lp 层),另外 1 个电子分布在 Ms 层中,这种电子分布称为基态分布。可以表示如下:$Na = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$。原子中最外层的电子称价电子,这些电子与原子核间距离最大,引力最小,最容易被激发或失去。在 Na 原子中 Ms 层中的电子($3s^1$)被称为价电子。Mg 元素有 2 个价电子,铝有 3 个价电子,可表示如下:$Mg = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$;$Al = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$。

原子化池中的热激发作用可以使一个电子或多个电子获得能量变成激发态,也就是跃迁至更高的能量状态。原子中各电子层及电子亚层的能级分布按下列顺序增加 $K < L < M$,$s < p < d < f$。所以在 Na 原子中,M,p 价电子很容易被激发跃迁至 M_p 能级,然后立即返回至基态能级并伴随有 589.0nm 和 589.6nm 的黄光发射出来。成千上万的学生已观察到将钠盐置于 Bunsen 燃烧器中燃烧即可发生的这种现象。每个元素都能发射出代表其本身性质的特征波长的光谱,这就是 AES 法的基本原理。换言之,这种光谱是在原子中价电子能量发生量子化变化过程中所产生的,这样所产生的谱线每个元素间都有明显的差别。"线光谱"也通常用来描述这类谱线,如前所述,发射光谱线强度与样品中该元素的浓度成正比,用此关系即可完成定量分析工作。

如果一个外部的特征辐射光源直接照射到原子化池中,某一元素的原子对此辐射光源的吸收可以被检测出来,这就是 AFS[1]法的基本原理。三种原子光谱技术的基本原理如图 6-1 所示。

• p. 438 •

原子化池是一种温度很高的原子化装置,它在辐射出原子光谱的同时,也能辐射出其它形式的光谱。如分子光谱(有时称带状光谱),是由分子吸收能量发生能级变化引起的、产生光谱带,它比原子光谱要复杂得多。另外还有一些真正的连续光谱,对这些谱线的研究(从原子光谱分析角度)主要集中于其对化学分析可能产生的干扰上。干扰问题将在 6.4.5中讨论。

6.3.1 原子发射光谱(AES)法基本原理

从概念上讲,AES 法是三种相关分析技术中最简单、最古老的技术。样品被注入至原

---

1) AFS 应改为 AAS。——译者注

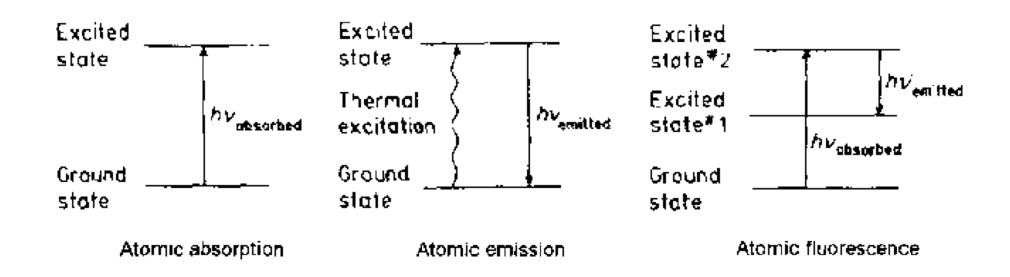


图 6-1 三种基本的原子光谱技术原理图。在 AAS 法中，外界光源发出的特征光被基态原子吸收，吸收光子的数量与基态原子数成正比；在 AES 法中，原子被热激发(或通过碰撞)至激发态，当电子返回至基态时辐射出光子，发射光强度与激发态原子数成正比；在 AFS 法中，原子被外界辐射光源发出的光激发，当电子返回至低能级时发射出光子

子化池中进行原子化及激发，某一元素发射出的特征谱线经分光系统分光，再被单色计检测。分光作用通常由光栅或棱镜来完成，光敏检测器如照相干板(光谱干板专为此用)用来记录下特征发射谱线的强度，也可以用一些其它光敏检测器如光电倍增管(PMT)来检测、记录特征发射谱线的强度。这些内容将在 6.4 中讨论。

6.3.2 原子吸收光谱(AAS)法基本原理

在 AAS 法中，基态原子在“原子化池”内从某一特定波长的光线中吸收能量。

除上述讨论过的仪器组件外，AAS 法还特别需要一直接照射到原子化池中的外部光源。这种光源通常是空心阴极灯(HCL)，AAS 仪器的基本原理如图 6-2。在 AAS 法中，原

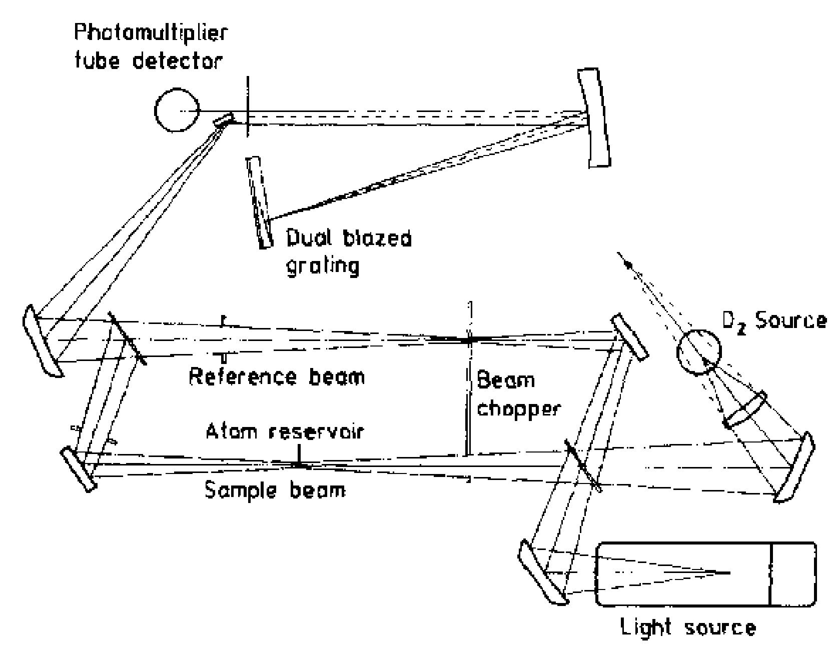


图 6-2 双光束原子吸收光度计。由空心阴极灯或无极放电灯发出的辐射光及宽带光源如氘灯(D_2 灯用于背景校正)的辐射光被分开、切光并分别聚焦在原子化器(样品光束)及参比光路中，然后光线再被并起来，通过单色仪到达 PMT 检测器(转载自 Perkin-Elmer 公司)

子化池通常是化学燃烧火焰或者是石墨炉，这也将在 6.4 中详细讨论。

HCL 光源的辐射光被吸收的量用透射率 T 表示：

$$T = I/I_0 \tag{6-1}$$

在此公式中 I_0 表示辐射光线的原始能量（通过原子化池之前），I 表示通过原子化池之后光线的能量，A 表示吸光度，它们之间是一对数关系式，

$$A = \log(I_0/I) = -\log T \text{ 或}$$

$$A = abc \tag{6-2}$$

• p. 439 •

在公式 $A=abc$（郎伯比尔定律）中，a 是一个常数（某一元素在特定波长光线条件下），称为吸光率；b 表示吸光路径长度；c 是被分析元素的浓度。从公式可看出，吸光度与被分析元素的浓度成正比。在实际工作中，最好是被测物浓度在整个吸光度工作曲线范围的中间区域。现在的原子吸收光谱仪器通过对样品及标准物间信号的计算、比较，即可直接给出未知样品的浓度。为了区分吸收信号和由原子化池产生的发射信号，HCL（或其它光源）可通过机械切光器或电子调制的方式产生交变电流，仪器的电子系统可分辨出由光源产生的交流电及由原子化池中发射光而产生的直流电。类似的装置可同样用于 AFS 中。

6.3.3 原子荧光光谱（AFS）法基本原理

• p. 440 •

在 AFS 技术中是用一特定的光源来激发原子化池中的原子，然后再检测出被激发原子所产生的发射（荧光）信号。因此，AFS 法可以看成是吸收及发射的结合体。虽然激发原子在各个方向上都可发射出荧光信号，但通常是在与入射光线成 90°的角度上来观测荧光信号的。典型的 AFS 工作原理如图 6-3。在 AFS 法中通常是检测与激发光线波长相同的荧光谱线，这被称为共振荧光，如图 6-4 中(a)所示。直跃荧光是被激发的电子并不直接返回至基态，而是返回至中间能级状态，同时产生一定波长的荧光发射线，然后电子以非辐射跃迁的形式从中间能级状态返回至基态，如图 6-4 中(b)所示。

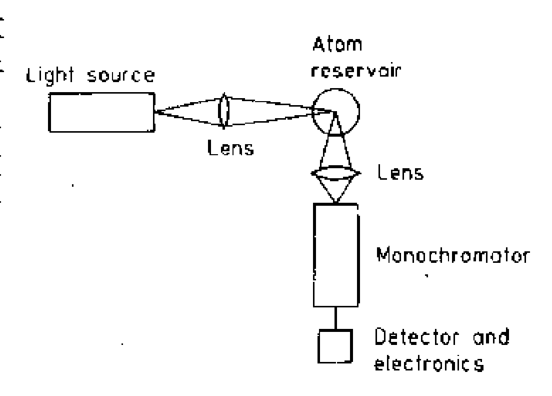


图 6-3 典型的单光束原子荧光光度计原理图。外界光源（灯或激光）被聚焦在原子化器上，在与入射光成 90°的角度上收集辐射光子，通过分光系统分光，到达 PMT 检测器

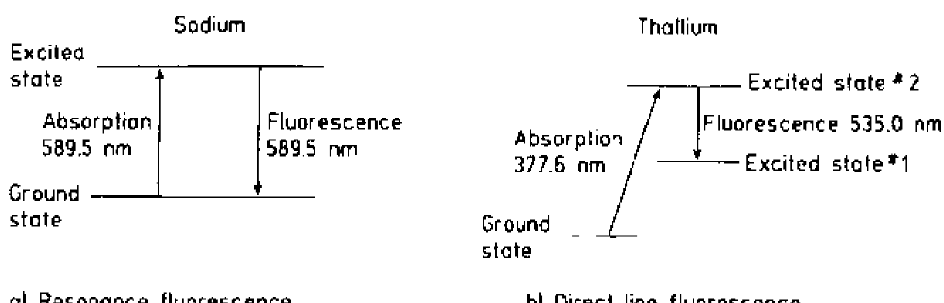
因此观测到的荧光（发射的辐射光）波长将比激发线的波长要长一些，能量低一些。在阶跃荧光中也如此，但在阶跃荧光产生过程中，被激发的电子首先被激发到一激发态，然后发生去活化作用（通常经过碰撞或其它非辐射过程）至一较低能级状态。最后伴随发射荧光而返回至基态。如图 6-4 中(c)所示。当使用一些较高温度的火焰做为原子化池时，作为产生阶跃线荧光的逆向过程，一部分热活化作用也可能增加荧光强度。但如上面提到的，大多数 AFS 技术都是利用共振荧光。

• p. 441 •

在 AAS 法中，入射光的强度(I_0)并不影响由于某一特定浓度元素所产生的吸收信

号，这是因为所测定的 I_0/I 比率并不随入射光强度变化而发生变化。与此相反，在 AFS 法中，入射光线强度直接影响产生的荧光的强度，从而影响浓度的测定。因此 AFS 法从理论上讲其检测限要比 AAS 法的检测限低得多，但许多研究工作中采用了不同种类的激发光源（通常是微波激发无极放电灯），结果表明，这种潜力并没有完全实现。对于唯一一种商品化的 AFS 仪器，AFS2000（Baird 公司生产）是用 12 个特殊设计的 HCL 做为激发光源，将样品导入至 ICP 原子化池中（如图 6-5），测试结果表明，除了有较好的检出限外，另外的优点是实际上没有光谱干扰。

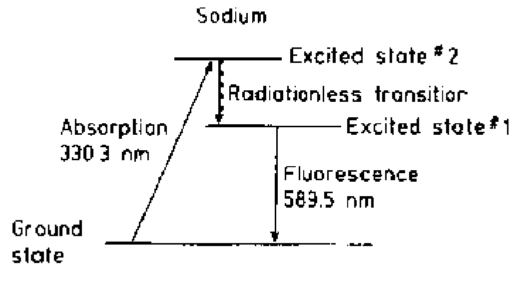
• p. 442 •



a) Resonance fluorescence



b) Direct line fluorescence



c) Stepwise fluorescence

图 6-4 原子荧光的种类。(a)共振荧光，吸收及荧光能级跃迁具有相同的高低电子能态；(b)直跃荧光，吸收及荧光能级跃迁具有相同的高电子能级，而低电子能级不同；(c)阶跃荧光，吸收及荧光能级跃迁具有不同的高电子能级状态(Robinson，J. W.，1990)

6.4 仪器装置

如上所述，AES 仪器一般包括原子化池、波长色散装置（单色仪）、电子系统、光学检测器或其它类型检测器等几部分。其中检测器通常是光电倍管或多元素检测器。对于 AAS 及 AFS 仪器，除了上述部分外，还需要一个直接照射到原子化池中的辐射光源。下面将分别详细讨论各部分。

6.4.1 AAS 法和 AFS 法用辐射光源

在 AAS 法和 AFS 法中通常应用的光源分为两类：一类是连续光源，其辐射出的是具有一定波长范围的光；另一类光源是线光谱光源，其辐射出的光主要是具有某些一定分立波长的单色光。光源也可以分为时间上连续辐射能量的光源及按一定时间间隙有规律辐

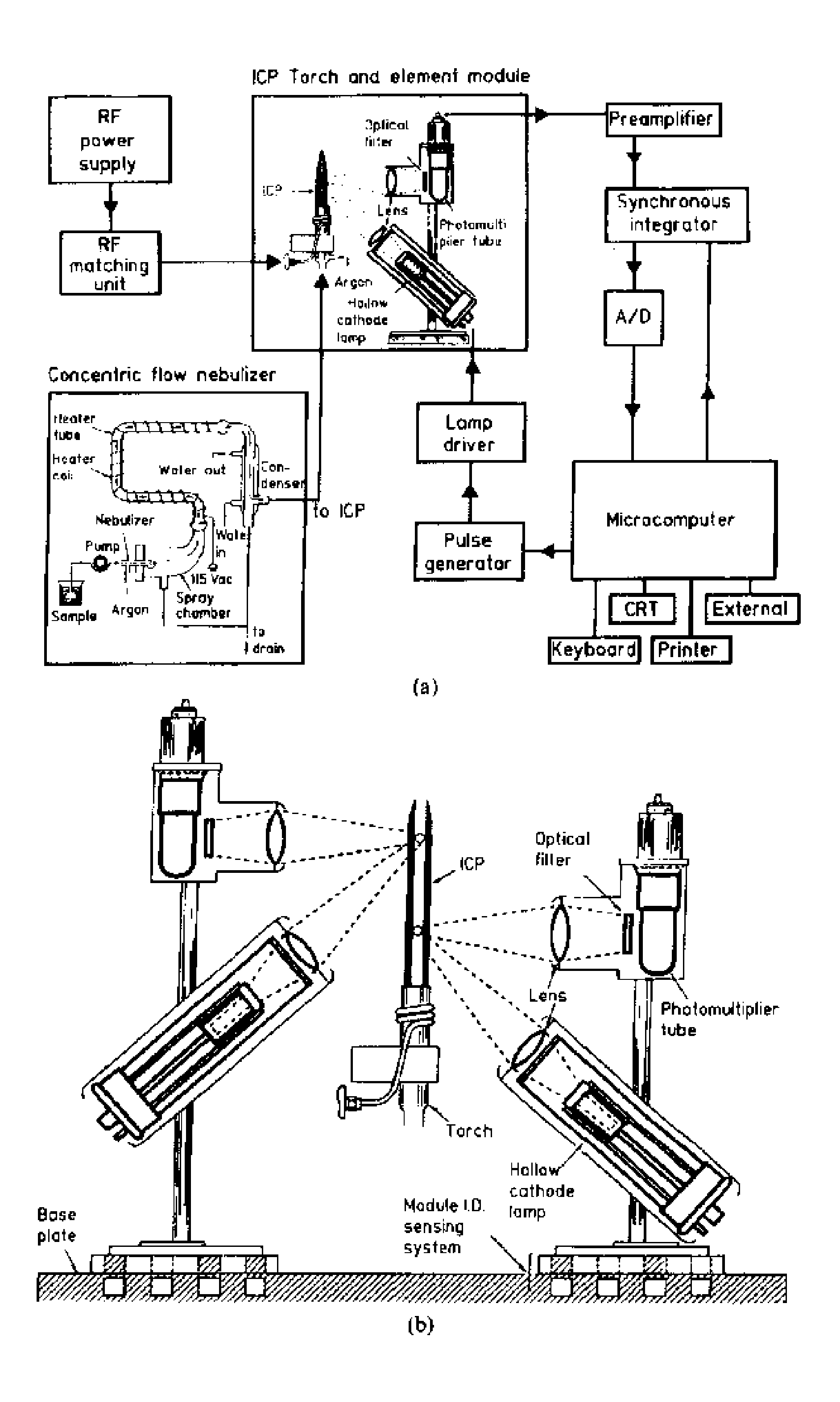


图 6-5　商品化的原子荧光光度计。(a)Baird AFS 2000 型仪器原理图。其中 ICP 作为原子化池，特殊设计的 HCL 作为外界辐射光源，样品由蠕动泵经同心雾化器注入至 ICP 中，荧光强度用 PMT 检测器检测；(b)原子化器及外部辐射光源详图。每一 HCL 对应一个 PMT 检测器，最多可有 12 个 HCL 及 PMT 同时置于原子化池周围，同时检测 12 个不同元素(转载自 Baird 公司)

射能量的脉冲式光源。对于 AAS 和 AFS 技术来说，选择相对强度高、稳定性好的光源对于获得高质量的分析测试信号是很有益处的，这可以保证分析结果的准确度及获得很好的检出限。对于锐线光源来说，虽然由于填充气体或其它元素的影响，可能会产生一些杂色光，但其产生的各个分立波长的锐线光相对来说还是比较单纯的。此外，光源应具有较长的工作寿命和储存寿命。虽然几乎所有的光源跌落后都是会损坏的，但人们总是希望它要相对结实一些。

6.4.1.1 空心阴极灯(HCL)

空心阴极灯是在 AAS 法中最常用的锐线光源。在 AFS 法中也有一些应用，但由于普通的 HCL 的发射光强度比较小(如 6.3.4 中所述)，使它在 AFS 法中的应用受到一些限制。但在 AAS 法中并不存在此影响。典型的空心阴极灯如图 6-6 所示。空心阴极灯的构成如下：用所需的金属(或该金属的合金)作为空心阴极，阴极置于连接在金属-玻璃连接的金属棒上而置于灯管的底部，一个塑料盖粘合在玻璃上并接上电线作为灯的特殊插座与玻璃管体相连，阳极只是简单的导线以构成回路。HCL 窗口一般用石英制造而不用玻璃，这样可使多数元素在低紫外区的辐射光线通过，而玻璃对于这些波长的光(<320nm)是不透明的。在 HCL 内部都填充有一定的惰性气体，如 Ne、Ar 等，气体压力一般为 6×10^2Pa 左右。空心阴极灯是由两极间几百伏的击穿电压来点燃的，电压大小由空心阴极灯的几何形状来决定。

空心阴极灯的工作原理是填充气体在阳极上电离产生正离子，该正离子撞击到阴极

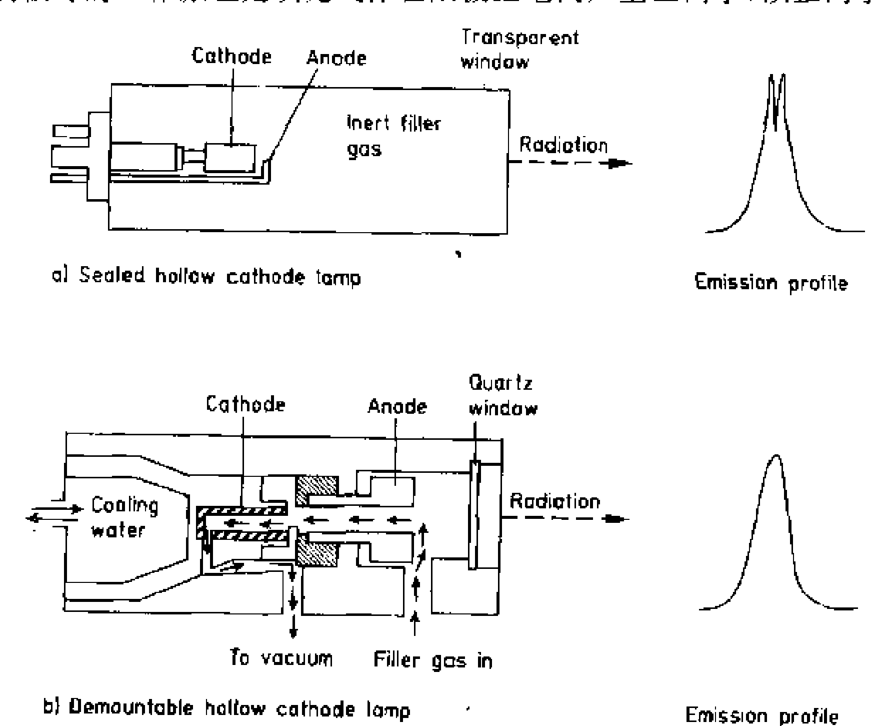


图 6-6 (a)普通密闭型空心阴极灯原理图。其发射谱线轮廓受自蚀作用影响而发生形变，发射线中心被阴极溅射原子所吸收；(b)改进型可拆卸式空心阴极灯原理图。自蚀效应甚至一些易挥发元素的自蚀效应被连续流过的内充气体消除(Skelly，1982)

上，使构成阴极的金属原子发生溅射，在阴极内部空间形成激发态金属的原子"云"，当激发态金属原子返回至基态时，就发射出具有一定特征波长的谱线。就是这束光线照射到原子化池中去。最后能量返回至基态的溅射原子扩散返回到阴极或涂在玻璃灯管上。操作者应控制空心阴极灯的工作功率，一般灯电流保持在5－12mA之间。AAS法中HCL应在较低功率下工作，才能获得比较好的信号响应值。在高功率下工作时产生的信号并不理想，而且容易产生比较严重的自吸及自蚀作用。这是由于在辐射窗口附近阴极溅射出的原子吸收发射线引起的。对一些易挥发性元素的空心阴极灯这种效应更明显。

• p. 443 •

如Robinson（1990年）所描述的那样，自蚀效应可以用改进型的可拆卸式空心阴极灯来减小。在这种空心阴极灯中，内充气体连续流过灯内腔体，将溅射原子云从阴极区内带走，从而大大降低溅射原子所产生的自吸收作用。Robinson和Skelly已介绍了改进型类空心阴极灯在极易挥发性元素汞上应用的可能。

虽然有些多元素的空心阴极灯也已商品化，但对于其中的某些元素来说，很容易发生老化现象。所以大多数空心阴极灯都是单元素的。

一般的AAS仪都使用空心阴极灯做为辐射光源。这种普遍性是由空心阴极灯的以下性质所决定的：空心阴极灯可以产生从红外到远紫外区（真空紫外）整个波长范围内的所有谱线；用低电流即可激发出较强的谱线；很容易获得锐的谱线；灯本身及相关的供电系统相对简单，成本低；在较长一段时间内，可给出稳定的、无噪声的输出。可以肯定，空心阴极灯在AAS法中占主导地位，大约98%或更多的AAS法测定是利用空心阴极灯做光源来完成的。

• p. 444 •

正如6.3.3中所讨论的那样，在AFS技术中产生荧光的强度与入射光线强度成正比。在Baird AFS-2000型仪器上使用的是一种由Lowe设计的增强输出型空心阴极灯，与使用一般型空心阴极灯相比，大大改进了测定检出限。增强输出型空心阴极灯的阴极是一空心圆筒，平面的环形阳极置于圆筒阴极的下方。在操作过程中，像在普通型空心阴极灯中进行的过程一样，放电发生在阴极和阳极之间，产生阴极溅射和相对低效率的激发。随后在阳极与特殊设计的通过电流即辐射电子的灯丝阴极间产生二次放电，通过碰撞，由第二个阴极辐射出的电子又产生附加的高能量添充气体的离子，然后它再激发出更多的溅射原子。其结果是由于更有效的激发和减少自蚀作用，空心阴极灯发射出更大强度的发射光。在同样的操作电流下，使用此类空心阴极灯所产生的大多数元素的荧光信号比用普通型空心阴极灯所产生的荧光信号要增加4－20倍（Demers，1987）。

6.4.1.2 无极放电灯（EDL）

EDL（早期文献中也称为无极放电管EDT）做为原子光谱法中的光源已经有很多年了。正如其名称中所表述的那样，在此装置中无电极。它只是在石英管或灯中发生的低压气体放电。在灯腔内装配有某种金属（金属本身或其盐类）及少量的内充气体，通常是氩气。环绕在灯管四周的射频或微波辐射装置向EDL提供激发能量。在以前的研究工作中曾使用了各种频率的装置，但现在常用的装置中，射频频率一般为27MHz，微波频率为2450MHz。最初的激发先用Tesla线圈点火并开始放电，它首先使一些内充气体原子电

离，产生的电子在电场中振动，在短时间内增大能量，足以使灯内的金属发射出高强度的辐射。

射频激发的 EDL 已经商品化。对于一些无法制造出高性能、高强度 HCL 光源的元素，EDL 已成为在 AAS 技术中有效的替代光源，EDL 被放在与射频发生器相连的线圈里。它只应用于产生一些易挥发性元素在远紫外区内的共振线(如 As 193.7nm、Se 197.3 nm)。与 HCL 光源相比较，EDL 光源发射出较高强度的光线及改善信噪比等特点可使 AAS 获得较好的检出限。当然这并不仅是由 EDL 及 HCL 的特点所决定的，还与 AAS 仪器中光学系统等的设计有关。

微波激发的 EDL 也已商品化，但其应用主要是在实验室中以获得真空紫外区谱线。AFS 法研究中广泛应用微波激发 EDL 光源，在 60 年代中期至 70 年代中期曾发表了大量关于此类研究的文章、文献。微波激发 EDL 在工作时是将灯体置于微波谐振腔中以产生微波放电。最初是使用医学透热疗法中的微波系统来激发 EDL，产生 2450MHz 的微波辐射。后来利用特殊设计的微波系统来激发 EDL 灯。但随着人们对 EDL 实验室制备技术重现性与性能等方面的认识及其它光谱技术的快速发展(特别是 ICP-AES 法的发展)，使有关微波激发 EDL 方面的文章数目迅速减少。最近 Sneddon 等(1990)对微波激发 EDL 技术作了较深刻的评论，有关详细内容可在该文章中查到。

6.4.1.3 蒸气放电灯(VDL)

· p. 445 ·

一些易挥发性元素如 Cd、Cs、K、Hg、Na、Rb、TL、Zn 等的蒸气放电灯已制造出很多年了。如我们所熟知的钠光源路灯，事实上就是一种蒸气放电灯。虽然这些光源也已经应用于 AAS 法及 AFS 法中，但由于其谱线较宽的局限性及 HCL 本身所具有的优点，很大程度上限制了 VDL 在原子光谱分析法中的应用。当然，在一些如波长校准等实践中它还起着很重要的作用。在原子荧光法测定汞的技术中就使用汞弧灯(Muscat 等，1972)。

6.4.1.4 连续光源

AAS 法一个很明显的局限性就是对于分析某一元素就需要一种特定的光源。如果利用一种能产生连续波长光线的光源同时完成几个或多个元素的分析应该是很有优越性的。但如果想利用连续光源获得如锐线光源所获得的分析结果，就必须用高分辨率的单色仪进行分光。Keliher 和 Wohlers(1976)利用连续光源(Xn 灯)及高分辨率的阶梯光栅单色仪，获得了可与 HCL-AAS 法相媲美的分析测试结果。在更进一步的研究工作中，Zander 等(1976)发展了一种将波长调制连续光源(Eimac 灯)与阶梯光栅单色计结合起来的 AAS 系统，也称为连续光栅波长调制式原子吸收光度计，简称为 CEWM-AA。1979 年，Harnly 等又发展了一种适用于多元素的 CEWM-AA 系统，也称为 SIMAAC。(O'Haver 已在 1984 年讨论了连续光源 AAS 技术)。虽然人们对连续光源技术有极大的兴趣(特别是多元素)，但至今还无商品化的仪器出现。而且似乎将来也不会有此类商品化仪器。

在一些 AFS 科学研究工作中(Chuang 和 Winefordner，1975)也用到了连续光源，但是连续光源中单位波长的光强度大大低于锐线光源中强发射线的强度。今天连续光源在 AFS 中的应用是建立在历史发展基础上的，Perkins 和 Long(1988)比较了连续光源及线

光源在 AFS 技术应用中的一些区别之处。

6.4.1.5 激光

激光区别于其它光源的明显特征为它是一种方向性强、相干性好的辐射光束。在很小的光谱范围内可以得到很大的能量，而且光束的能量可以聚焦在很小的区域内。尽管激光光束有很多优点，但其在 AAS 法中目前几乎没有应用。只有在少量的 AFS 科学研究工作中用过激光作为光源，这主要是因为可调波长式激光器的成本很高。最近，一种小型的空气冷却式氩离子激光器已面世，而且研究者们正致力于降低激光器成本、简化仪器设备结构、提高设备的可靠性等几方面的工作。可预计，在商品化的仪器中将越来越多地使用激光技术。Wincfordner 及其同事（Omenetto 等，1973）和 Michel 及其同事（Pereli 等，1987）等两个研究组已分别将可调式激光器应用于 AFS 研究中。

6.4.2 原子储存器（原子化池）

• p. 446 •

下面将要介绍的所有的原子化器都具有产生原子的功能。在此首先描述一下当一个金属阳离子 M^+ 与某一阴离子 X^- 组成的 MX 样品溶液在被放置或传输到原子化池中时可能发生的过程，大致表示如下：

$[M^+X^-]_{溶液} \xrightarrow{雾化} [M^+X^-]_{雾状}$

$[M^+X^-]_{雾状} \xrightarrow{蒸发} [M^+X^-]_{固体}$

$[M^+X^-]_{固体} \xrightarrow{熔融} [M^+X^-]_{液体}$

$[M^+X^-]_{液体} \xrightarrow{气化} [M^+X^-]_{气体}$

$[M^+X^-]_{气体} \xrightarrow{分解} M_{气体} + X_{气体}$

金属原子的原子化过程可表示如下：

吸收：$M^0 + h\nu \longrightarrow M^{0*}$

离子化：$M^0 \longrightarrow M^+ + e^-$

氧化：$M^0 + O^0 \longrightarrow MO$

发射：$M^{0*} \longrightarrow M^0 + h\nu$

化合：$M^0 + Y^0 \longrightarrow MY$

上述公式中，M^0 表示基态原子；$h\nu$ 表示吸收或发射出的光子；M^{0*} 表示激发态原子；O 表示氧原子；Y 表示其它参与反应的原子。显而易见，在原子化池中，离子化过程、氧化过程及化合过程不是我们所希望发生的，因为这会减少原子产率。不同的原子化池可能增加或减少发生上述反应过程的几率，我们将在以下内容中分别讨论。

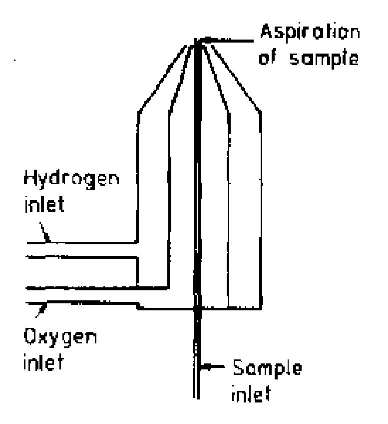


图 6-7 直接注入式燃烧器简图（Robinson, J. W., 1990）

6.4.2.1 化学燃烧火焰

在火焰原子光谱法中，通常应用的燃烧器有两种：一种

是直接注入式燃烧器，如图 6-7；一种是预混合型燃烧器，如图 6-8。在直接注入式燃烧器（也称全消耗型燃烧器）中，燃料、助燃气体及样品在燃烧头顶端相遇。在使用这种燃烧器时，其缺点是燃烧器的物理形状的大小有很大的限制（这对 AAS 法很不利），而且火焰本身的闪烁波动可能产生很高的背景噪声，常会发出一种令人不悦的声音。该燃烧器的主要优点是可用氧气作为助燃气体。虽然以前有些火焰原子发射光谱法中应用过此类燃烧器（AAS 法中也有少量应用），但现在已很少应用了。

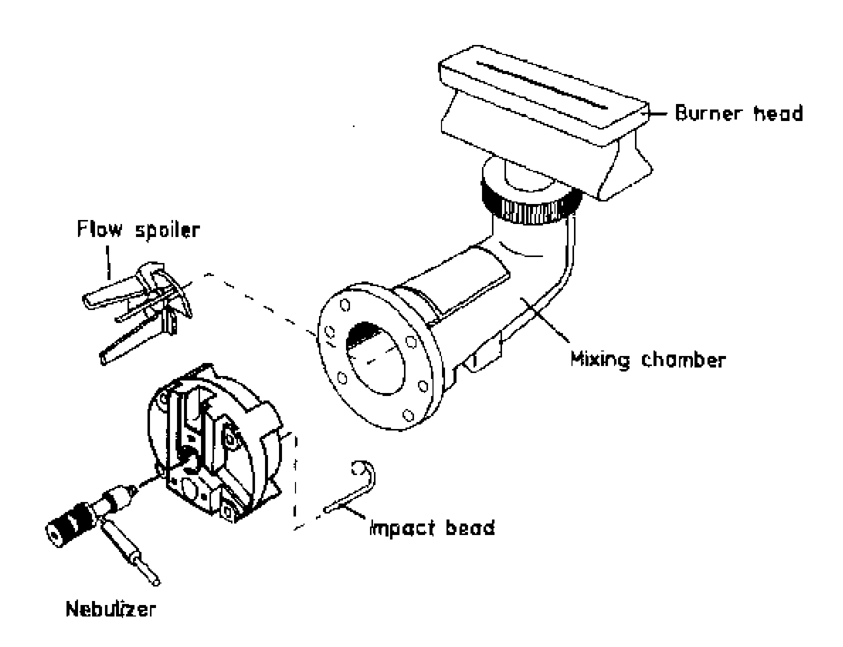


图 6-8　预混合型燃烧器：Perkin Elmer 公司的双选择燃烧系统中包含有抽提样品的可调节型雾化器、可选择的撞击球或扰流器粉碎雾化的样品及耐腐蚀的混合腔和燃烧头。扰流器和氧化亚氮-乙炔火焰共同使用可给出很好的分析灵敏度、精度及较大的分析范围；用空气-乙炔火焰时撞击球可给出最大的分析灵敏度（转载自 Perkin-Elmer 公司）

• p. 447 •

在常用的预混合型燃烧器中，助燃气体和燃料气体在雾室中充分混合，助燃气体用来提取液体样品，使样品雾化，雾化的样品撞击到玻璃或金属的撞击球上，使较大颗粒的样品雾滴细化变成小雾滴，最后只有 5%－7%的样品真正到达燃烧头处进行原子化。其余的样品溶液随废液排出。预混合型燃烧器的燃烧头可以是圆桶型的（通常用在火焰 AES 法中），也可以是槽型的（一般用在火焰 AAS 法中）。在操作过程中，最基本的要求是要保证气体供应速度大于燃烧速度，否则雾室中可能产生微小的爆炸（也称作回火）。基于此原因，对于特定的燃料及助燃气体要选用特定的燃烧头，使之相匹配，防止发生事故。例如在 AAS 法中用空气-丙烷火焰时应选择长 10cm 宽 1.5mm 的槽型燃烧头；用空气-乙炔火焰时，燃烧头的长度与上述燃烧头一样，但宽度应为 0.5mm；用于氧化亚氮-乙炔火焰的应是长 6cm 宽 0.45mm 的燃烧头。氧化亚氮-乙炔火焰的燃烧头可以用做空气-乙炔火焰的燃烧头，由于光路缩短可能使测定信号降低，但可正常运行。反之，空气-乙炔火焰的燃烧头不能用于氧化亚氮-乙炔火焰，否则一定会产生回火。在实践中，现代的仪器系统中都设有保护装置，燃烧头选择不对时不能安装到仪器上去。或者由于某种原因火焰熄灭时，将

自动关闭气路系统。

空气-乙炔火焰

· p. 448 ·

这是一种在 AAS 法中起重要作用的火焰。用这种火焰可对 35 种元素进行分析。火焰的温度除与气体的流速有关外，在很大程度上还取决于燃料气体与助燃气体之间的化学计量关系（相对组成）。但要注意，这种火焰的温度一般为 2100℃。元素依据其在火焰中的反应可分为两大类，即火焰加强型和火焰敏感型。第一类元素的原子化与火焰的化学计量关系无关（火焰中助燃气和燃料的比值）；第二类元素的原子化与火焰的化学计量值有很大关系。化学计量平衡火焰是火焰中氧化物及燃料的量从化学平衡角度是一致的；氧化性火焰则是氧化物的量在化学计量上超过燃料的量；还原性火焰是燃料的量超过氧化物的量。在空气-乙炔火焰中，Cu—P 属于对火焰不灵敏的元素，而 Cr、Mo 属于对火焰敏感

火焰燃烧器完全适用于高温火焰 AES 法，而且 24 个元素的 AES 法检出限大大优于 AAS 法的检出限；17 个元素的 AES 法检出限与 AAS 法的检出限相当。一般来说，对于特征波长大于 320nm 的元素用 AES 法分析为好；对于特征波长低于 320nm 的元素用 AAS 法分析为好。

夹带空气火焰

夹带空气火焰是指氧化物(助燃气体)被惰性气体如 N_2、Ar 等所替代的火焰。"惰性"在这里指不参加燃烧或不支持燃烧的那些气体。在此火焰中，燃料气体以通常的方式注入到燃烧器中，当燃料气与大气中的氧相遇时才发生燃烧。在此情况下，因为在预混腔中无可爆炸性的气体混合物，所以不可能产生回火现象。在此火焰中，可用碳氢化合物做燃料，在燃烧时，形成的固体碳颗粒在离开燃烧器向上移动时将继续燃烧，燃烧不完全的碳形成煤烟，这种火焰不能适应分析工作的需要。当氢气做为燃料气体注入至燃烧器中时，得到的火焰背景很低，事实上，这也正是利用空气夹带型火焰(N_2-H_2-EA 焰及 Ar-H_2-EA 焰)进行 AES，AFS 法分析的最大优点所在。这种火焰对于一些低波长的元素如 As，Se 等的测定很有益处。但是火焰温度比较低，用此火焰分析液体样品时，其温度一般低于 300℃。由于温度很低，当将样品以原始状态注入到火焰中时，由于基体等原因可能产生很强的化学干扰。为消除此类干扰，此火焰经常与氢化物发生等技术联用，将样品进行分离、富集后再进行分析。此类火焰还应用于气相色谱技术中，作为检测器来检测如 HPO、S_2 等化学发光分子带的发射以测定 P 和 S。

其它火焰

由于安全原因，不能用普通型的预混合型燃烧器来获得氧气-乙炔火焰。但可用直接注入型燃烧器来获得此类火焰。氧-氢火焰的燃烧速度比氧气-乙炔火焰的燃烧速度还要快，也可用直接注入型燃烧器来获得火焰。

可以用氧化亚氮-乙炔火焰的燃烧头来获得氧化亚氮-氢气火焰，其火焰温度约为 3000℃。虽然其火焰温度大致与氧化亚氮-乙炔火焰温度相同，但其还原气氛与氧化亚氮-乙炔火焰相差很大，不能使一些难熔元素如 Al、V 等形成自由原子。所以在实践中一般很少用。

当对检出限要求不是很高时，天然气(主要成分是甲烷)也可以作为便携式 AAS 仪的燃料。空气-天然气火焰的温度一般低于空气-丙烷火焰的温度，燃烧速度大致相同。同样，一些液体燃料如辛烷、戊烷以至煤油都可作为便携式 AAS 仪的燃料。用此类液体燃料可省去沉重的储气瓶等设备，但同时也需要一些特殊的液体燃料储存、导入装置。液体碳氢化合物可以用空气做为助燃剂，但一般不能用氧化亚氮。

屏蔽式火焰

· p. 450 ·

屏蔽式火焰就是将传统的火焰用惰性气体如 Ar、Ne 等包围起来的火焰，其作用是使测定常用的火焰锥间区加大。在火焰中，大多数的自由原子主要存在于这个区域内。这种火焰屏蔽技术对于高温度的氧化亚氮-乙炔火焰尤为适用。在 AES 法中，利用这种火焰可以获得好的信号信噪比，改进方法的检出限。在 AAS 法中屏蔽式火焰系统可以和排气系统(去除氧)相联配合使用，测定一些在真空紫外区波长范围内的非金属元素如 I、P、S 等。在 AFS 法中，屏蔽式火焰可以大量减少来自火焰的高强度辐射，保护光学系统。并允许使

用日盲管检测器进行信号检测，以改进检出限(Robinson，1990)。

6.4.2.2 蒸气发生和电热原子化

除了在 AAS 及 AFS 法中使用的各类火焰原子化器以外，还广泛使用其它类型的一些原子化器，这些技术首先应用于 AAS 法中，随后在 AFS 法中也有应用。在某些情况下，也被用于 AES 法中来激发原子。

汞冷蒸气发生

汞是唯一(稀有气体除外)在室温下即有明显蒸气压的元素。因此在利用 AAS 法测汞时就不需要使用高温的原子化池，如 6.2.3 中所述。Woodson(1939)最先利用此现象测定了空气中的汞蒸气。以后，此方法被越来越普遍地采用。Hatch 和 Ott 等(1968)利用该技术测定了大量地质样品中的汞，所以该方法也称作 Hatch 和 Ott 法或*冷蒸气发生法*。在测定过程中，一般是将一种还原剂(如氯化亚锡)加入到样品溶液中，产生并释放出汞的自由原子蒸气，此蒸气随空气或氮气流载带至 AAS 的长通径的吸收池光路中，用汞的 HCL 或 EDL 灯做为光源，在室温下即可测定汞蒸气的特征吸收，得到样品中汞的浓度。水蒸气可通过干燥管除去。常规的空气-乙炔火焰 AAS 法对汞的测定检出限为 1ppm 左右，而用汞冷蒸气发生 AAS 技术测定汞，其检出限可达约 0.05ppb。也就是说汞冷蒸气发生技术可降低检出限 1000 多倍。其它一些包括汞冷蒸气发生 AFS 法等也有一些应用。商品化的测汞 AAS 仪也可买到，这些仪器都具有便携、价格低等优点。

氢化物发生法

使用类似于汞蒸气法所用仪器的蒸气发生法，也可应用于某些能产生挥发性氢化物的元素如 As、Sb、Bi、Pb、Se、Te、Sn 等。在分析实践中，氢化物发生法最常用于 As、Sn 元素的测定。1965 年，Holak 报道了用 AsH_3 发生 AAS 技术测定 As。用 Zn/HCL 还原处理样品得到 AsH_3，将 AsH_3 蒸气收集至液氮冷阱中，然后加温进入到空气-乙炔火焰中进行测定。这种很简单的样品注入技术，克服了很多常规火焰 AAS 法中所遇到的问题，大大降低了测定检出限。氢化物发生技术与 AAS 法联用的优点在于其能够将被分析物与基体分离并进行预富集，并大大提高样品的注入效率。表 6-1 列出了火焰、电热原子化、氢化物发生法等 AAS 技术之间对于能够形成氢化物的元素检出限比较。同时也列出了其它元素用 AAS 法和 AES 法测定结果的比较。

• p. 451 •

表 6-1 原子光谱法检出限(mg/L)(转载自 Perkin-Elmer 公司)

元素	火焰原子吸收法	汞/氢化物发生法	石墨炉原子吸收法	ICP 发射光谱法	ICP 质谱法
Ag	0.9		0.005	1	0.04
Al	30		0.04	4	0.1
As	100	0.02	0.2	20	0.05
Au	6		0.1	4	0.1
B	700		20	2	0.1
Ba	8		0.1	0.1	0.02
Be	1		0.01	0.06	0.1
Bi	20	0.02	0.1	20	0.04

续表 6-1

元素	火焰原子吸收法	汞/氢化物发生法	石墨炉原子吸收法	ICP 发射光谱法	ICP 质谱法
Br					1
C				50	50
Ca	1		0.05	0.08	5
Cd	0.5		0.003	1	0.02
Ce				10	0.01
Cl					10
Co	6		0.01	2	0.02
Cr	2		0.01	2	0.02
Cs	8		0.05		0.02
Cu	1		0.02	0.9	0.03
Dy	50				0.04
Er	40				0.02
Eu	20				0.02
F					100
Fe	3		0.02	1	1
Ga	50		0.1	10	0.08
Gd	1200				0.04
Ge	200		0.02	10	0.08
Hf	200				0.03
Hg	200	0.008	1	20	0.03
Ho	40				0.01
I					0.02
In	20		0.05	30	0.02
Ir	600		2	20	0.06
K	2		0.02	50	10
La	2000			1	0.01
Li	0.5		0.05	0.9	0.1
Lu	700				0.01
Mg	0.1		0.004	0.08	0.1
Mn	1		0.01	0.4	0.04
Mo	30		0.04	5	0.08
Na	0.2		0.05	4	0.06
Nb	1000				0.02
Nd	1000				0.02
Ni	4		0.1	4	0.03
Os	80				0.02
P	50000		30	30	20
Pb	10		0.05	20	0.02
Pd	20		0.25	1	0.06
Pr	5000				0.01
Pt	40		0.5	20	0.08
Rb	2		0.05		0.02
Re	500			20	0.06
Rh	4			20	0.02
Ru	70			4	0.05
S				50	500
Sb	30	0.1	0.2	60	0.02

续表 6-1

元素	火焰原子吸收法	汞/氢化物发生法	石墨炉原子吸收法	ICP 发射光谱法	ICP 质谱法
Sc	20			0.2	0.08
Se	70	0.02	0.2	60	0.5
Si	60		0.4	[illegible]	[illegible]

现出了石墨炉技术所特有的高灵敏度的特点，但是其装置设计很复杂。1968 年，Massman 发明了一种比较简单的电热炉装置。1969 年，改进型的 Massman 炉进入市场(Koirtyohann，1980)。虽然关于这类装置有很多不同的设计，但其基本技术原理都是一样的。

· p. 453 ·

首先，将一小体积样品(约 50—100μg)置于石墨炉中，石墨炉处于稳定流速的惰性气体气氛中，通常是氩气或氮气；用电阻加热石墨炉，至干燥温度在 100℃以上，使溶剂蒸发掉，此步骤称为干燥过程。干燥过程结束时，样品变为干燥盐类的状态。第二步，称为灰化、碳化或热解过程，样品和炉子被加热至 800—1500℃，实际温度由不同元素及样品来决定，在此过程中有机物被分解并挥发去除掉一些易挥发性的无机组分。最后炉温升至超过 2000℃(具体温度亦由样品及元素而定)，被测的金属原子进入 AAS 系统光路中，此过程称为原子化过程。在现代的商品化 ETA 装置中都配有能量供应系统，利用此系统操作者可以选择每个步骤的停留时间及温度，炉体可以逐渐升温也可以阶梯升温。在有些分析过程中，溶剂可能激烈沸腾，用阶梯升温方式可以防止由于样品喷溅而造成的损失。

ETA-AAS 技术相对于火焰 AAS 技术有很多特点。用 ETA 装置做为原子化池所获得的检出限比用火焰法所获得的要低几个数量级，这主要是因为 ETA 法中的稀释倍数比在火焰法中的要小约 1000 倍；而且 ETA 技术中所需要的样品量非常小，这对被分析样品是有限量时是很重要的，例如血样等一些生物样品。ETA 技术所产生的信号是脉冲式的瞬间信号，而火焰 AAS 法的信号是稳定态的。所以要求与 ETA 技术相匹配的 AAS 系统要有对干燥、灰化、原子化等过程中瞬间信号的快速响应的能力。

石墨炉 AAS 法的背景及基体干扰比火焰 AAS 法的要大得多。这是因为该技术在对分析物给出很大的浓缩、富集系数的同时，对背景及基体干扰等也会产生同样的浓缩、富集系数。因此在该方法中背景校正技术显得尤为重要，这将在 6.4.5 中详细讨论。

使用石墨炉 AAS 法时，为了获得准确度好、精密度高的分析结果，样品必须在热稳定的环境中进行原子化。这可以通过在石墨炉中加入热解石墨平台也称为 L'vov 平台的方法来实现。平台的作用是延缓气化及原子化过程的发生，直至石墨炉内的气氛达到平衡状态时才发生上述两过程。

在 ETA 方法中，通常要使用基体改进剂。基体改进剂随样品一同加入到石墨炉中，尽可能提高灰化温度。基体改进剂的作用在于或是与分析元素形成难挥发的化合物，在去除基体的过程中保证被分析物保留在石墨炉中；或者选择性地使基体挥发掉，从而达到降低背景信号的目的。由于在石墨炉 AAS 法分析过程中使用基体改进剂及比较复杂的升温程序，所以其分析速度与火焰 AAS 法及 ICP 发射光谱法相比要慢一些。但最近在背景校正及悬浊液进样等方面的一些研究进展使得石墨炉 AAS 技术的分析速度大大提高(Slavin 等，1990)。

石墨炉技术与化学火焰、氢化物发生等技术一样通常可用于分析液体样品。但石墨炉 AAS 法一个重要的优点是能够直接进行固体样品的分析。称取一定重量的固体样品置于石墨炉中，然后利用一定的升温程序，使固体样品原子化，从而达到分析测试的目的。一般的商品化石墨炉中都带有固体进样工具。如 McCurdy 等(1990)、Carnrick 等(1989)及 Bradshaw 和 Slavin(1989)等在其文章中讨论的那样，固体样品的悬浊液也可以用石墨炉技术直接进行分析。Robinson 和其同事发展了一种射频加热碳床原子化器，也称为“T”型

石英原子化器，如图 6-10 所示。实验结果表明，这种原子化器对于固体、气体、液体样品等的直接分析也是一种高效率、高灵敏度的原子化器（Robinson 和 Skelly，1981，1982，1983a、b）。

很明显，当被分析样品的量很小受到限制或样品中被分析物浓度很低时，可以考虑用 ETA 装置，发挥其优点。一般来说，火焰 AAS 法适用于被分析物浓度在 0.1ppm 以上的样品；而 ETA-AAS 法可以用于检测低至亚 ppb 量级的许多元素。

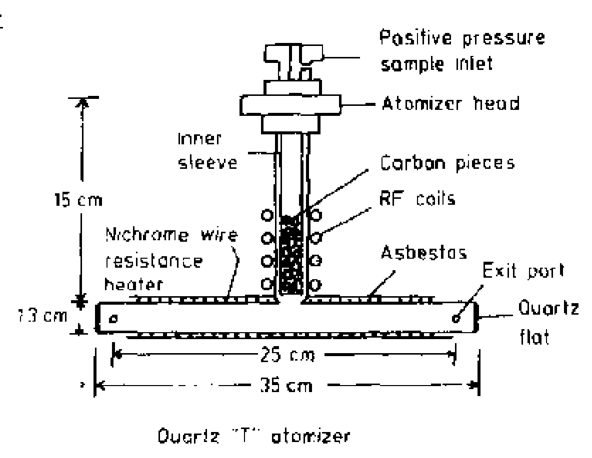


图 6-10 "T"型石英原子化器。用射频加热"T"型石英管中的碳床并保持温度在 1450℃，因为石英管中的碳床比较大及气体流速较慢，可以保证固体、液体样品在不经任何样品制备过程的情况下即可完全原子化。流态设计减小了背景吸收及易挥发物的损失（Skelly，1982）

• p. 454 •

虽然 ETA 装置主要应用于 AAS 法中，但在 AES 法中这种技术也有一些应用。Michel 和 Irwin（1988，1990）等曾提出了在此方面比较领先的技术，被称为 ETA-LEAFS 技术（电热原子化-激光激发原子荧光光谱法）。当然 ETA 的直接发射技术也可用于化学分析中，但与其在 AAS 法中的应用相比，它还是处于次要地位。炉（电热）发射光谱法在很大程度上被辉光放电炉发射光谱法所取代，此种方法称为炉原子化非热发射原子光谱法（FANES），此技术在 6.4.2.3 中有详述。ETA 技术在 AES 法中的另一重要应用是用其分解样品，然后将产生的样品蒸气导入到 ICP 中进行分析，这样除了可用 ICP 法方便地进行多种元素的测定外，由于 ETA 的作用，还可大大降低方法的检出限。1991 年，匹斯堡会议上推出的一种新型的、结合石墨炉 AAS 法和 ICP-AES 技术优点的商品化仪器使得炉发射技术进一步走进日常分析领域。根据最近的文献报道，Aurora 仪器公司推出一种称为石墨炉-电容耦合等离子体法的技术（如 6.4.2.3 中所述），利用传统的石墨炉技术使样品原子化，在等离子体中激发原子。这种组合大大减少了各种干扰，增加了测定的线性动态范围以及具有良好的检出限（Ciurczak 和 Miller-Ihli，1991）

6.4.2.3 等离子体

• p. 455 •

等离子体是一种具有导电性的离子化气体。Fassel（1973）将等离子体定义为"有足够部分（大于 1%）原子或分子发生电离的发光气体"。虽然从定义上看，等离子体应包括化学燃烧火焰如空气-乙炔焰、氧化亚氮-乙炔焰等，但 Fassel（1973）指出，通常来讲等离子体这个术语是指那些用电的方法来维持的火焰状离子化气体，所以那些非火焰状的等离子体，如交流电弧、直流电弧、交流火花等也不包括在等离体这个定义中。有一点要特别注意，等离子体火焰温度通常要比化学燃烧火焰的温度高几千倍，而且呈现出的是气体放电的光谱。虽然多种气体（包括混合气体）可以用来产生等离子体，但氩气是最常用的气体。等离子体一般可以分为两类：一种是静态的或低频率的等离子体；一种是高频率等离子体。高频等离子体又分为单电极高频等离子体和无电极高频等离子体。电感耦合等离子

体(ICP)和微波诱导等离子体(MIP)属于高频等离子体;直流等离子体是一种静态等离子体。Keliher(1978)深入系统地回顾了各类等离子体的历史发展过程。

在产生等离子体的过程中,必须将能量施加到离子化的气体中以产生等离子体。施加(耦合)能量的方式有很多种,电阻法是用电弧产生等离子体;电容法是将等离子体气体注入到电容中以产生等离子体;电感法是将气体注入到由感应线圈产生的电磁场中以产生等离子体。

直流等离子体(DCP)

DCP是一种由直流电弧放电所产生的等离子体。其中第一次放电发生在阴极与阳极间的腔体中,随后产生的等离子体中有很好的温度梯度分布。在DCP技术中,曾使用过多种几何形状的电极,电极材料也可以是石墨、金属钨或表面涂层的各种电极。DCP曾被称为等离子体喷焰(Plasma jet)、等离子管(Plasmatrons)或传输型等离子体。第一个火焰型的DCP是由Weiss发展起来的(1954)。Margoshes和Scribner(1959)首先认识到了DCP在分析化学中的潜在作用并将其应用于分析实践。在他们两人所使用的等离子体喷焰装置中用石墨盘电极做为阴极(下电极)和阳极(上电极),用一种标准的直流电弧供电系统向DCP供给能量,工作电流为15—20A。他们利用此装置进行了不锈钢中Cr、Fe、Ni等元素的光谱分析。如Keliher(1978)所述,在1960至1970年之间相继出现了多种类型的DCP。

• p. 456 •

Elliott(1971)发明了一种直角双电极等离子体,通常被称为光谱喷焰(Spectra jet)。这是在DCP技术中的一个重要发展,被认为是商品化DCP装置的原形,它成为Spectra-Metrics,Inc公司制造的高分辨阶梯光栅光谱仪的组成部分。这表明Elliott型DCP装置和阶梯光栅光谱仪联用是特别有用的。现在Fisons/ARL仪器公司做为唯一生产商品化DCP光谱仪的生产厂家,在其产品SpectraSpan7中,DCP装置采用"Y"型三电极设计,如图6-11所示,其中包括两个呈60°角的下电极(阳极)和一个上电极(阴极)。氩气注入并包围电极,被测样品气溶胶以1.4mL/min的速度注入到两个电弧柱的交叉口处,此处下方的一个很小区域为光谱观察区域。因为使用阶梯光栅光谱计的光学系统,只要很小的观察区域即可满足要求。所以此DCP装置只适用于阶梯光栅系统而不适用于一般的光栅光谱计。今天,这种DCP高分辨率光谱仪已在全世界上千个实验室中广泛应用。Ebdon和Sparkes(1985)全面地回顾了DCP-AES技术,并讨论了有关DCP技术在各方面的应用,包括农业、临床、地质及冶金等多种样品的分析测定。

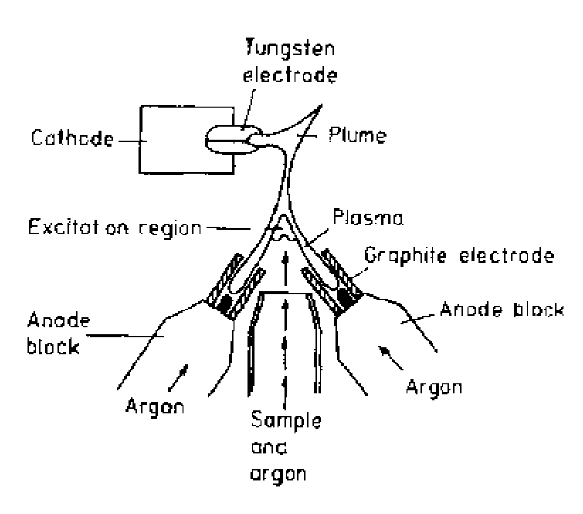


图6-11 直流等离子体。样品以气溶胶的形式注入到两石墨电极间的区域内,发射线观察区域在倒"Y"型结点处下方,以减小等离子体的背景值(转载自Fisons仪器公司/ARL)

电感耦合等离子体(ICP)

电感耦合等离子体是由与射频发生器相联的感应线圈来维持的一种气体放电,射频

发生器的频率一般在40－50MHz之间。

Reed(1961a,1961b,1962)成功地用一种商品化的加热用的射频装置,在1atm条件下产生了稳定的氩气等离子体。他使用的炬管是一种带有黄铜底座的石英管,底座上沿管的切线方向有一气体入口,将此炬管置于发生器的工作线圈中。Reed的有关ICP设计的先导性工作为后来Greenfield(1965,1964,1968)及Fassel(1965,1969)等将ICP应用于化学分析方面的研究工作起到了巨大的推动作用。

因为在早期的ICP研究工作中发现了比较严重的元素间干扰,以及在这段时间内火焰原子吸收法的快速发展,做为一种分析技术ICP并没有马上被人们所接受(Ingle和Crouch,1988)。直至有关ICP离子源的第一篇文献描述发表10年后,第一台商品化ICP光谱仪才面世(Ingle和Crouch,1988)。

典型的ICP离子源如图6-12所示。炬管是一有两层同心内管的石英管,沿炬管切线方向流入炬管的氩气为等离子体的工作气体,射频能量通过感应线圈供给等离子体并产生振荡磁场,由电火花发生器,如Tesla线圈的火花首先在氩气中产生电子和离子的种子,气体变成导体,受磁场压缩,电子和离子流在一密闭的环形区域内流动,感生电流加热氩气至温度约为10 000K,并产生维持等离子体的新的电离。产生等离子体的过程是非常快的,瞬间既可完成。

• p. 457 •

商品化的电感耦合等离子体都具有环状结构,使得样品溶液的气溶胶可由等离子体的中心注入,这可以保证样品高效率地原子化。薄的辐射层(亦即小的自吸收效应)以及其内部气氛是化学惰性的,在等离子体内很高的温度、相对长的保留时间及较高的电子密度等优点有效地降低了基体干扰和电离干扰,增加了检测的动态范围。

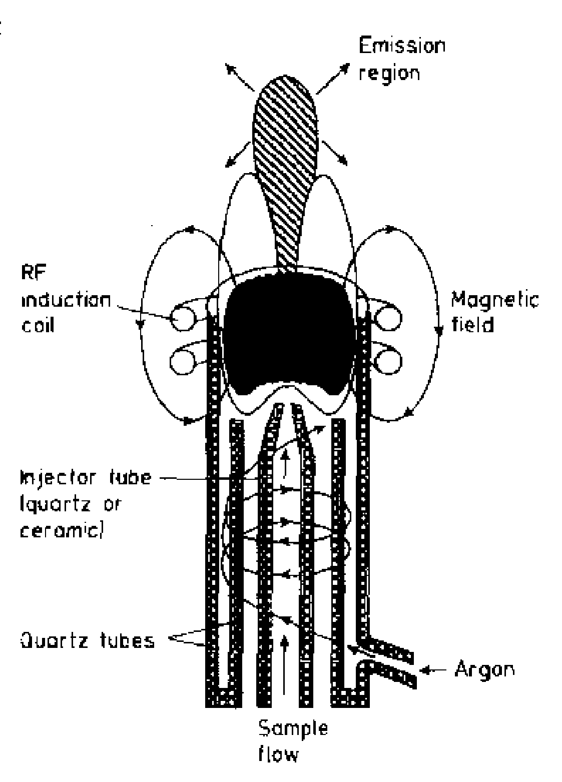


图6-12 电感耦合等离子体。等离子体由在炬管中沿切线方向流入的氩气流及RF耦合线圈形成(Robinson,J. W.,1990)

氩气等离子体内部一般可分为三个区域:初级反应区或称等离子体芯区,是等离子体中温度最高的区域,它一般在负载线圈内及到负载线圈以上几毫米的范围内。这个区域的特征是连续辐射的强度比较大,去溶、蒸发、原子化、离子化、激发等过程都发生在初级反应区内。但由于该区域内背景辐射很严重,所以在分析过程中很少利用这个区域。第二个区域为等离子体中心区或称为光谱观察区,是负载线圈以上1－3cm的宝石状区域,此区域为光学薄区,连续背景辐射较小,但也可观察到一些氩线、OH的带光谱,在此区域内可激发出多种元素具有不同激发能的谱线,同时获得较好的信噪比,是ICP中最常用的分析区域。第三个区域一般称为次级反应区,有时也称尾焰或羽尾区,这个区域内火焰温度比较低,与化学燃烧火焰的温度相类似,在该区域内可以发生一些化学复合反应,如在此

区域内 Y 的氧化物谱带很容易观测到。此区域对于一些易激发性元素的测定是很有益处的。

虽然在 ICP 火焰中其光谱干扰(谱线重迭)比较普遍,但从多方面考虑,ICP 是一种比较理想的发射光源(Ingle 和 Crouch,1988)。其光谱干扰可采用高分辨率的光谱仪或通过选择不同谱线的方法来加以克服。高温等离子体可以激发出各类元素的大量谱线,所以通过选择谱线的办法一般可以达到消除元素间光谱干扰的目的。用快速扫描单色计或将 ICP 光源与多通道光谱计相配合使用可完成多元素的分析。

自 1975 年以来,商品化 ICP 发射光谱仪的数量快速增加,并已成为人们广泛接受的微量杂质的单元素及多元素分析的有力工具。

微波诱导等离子体(MIP)

微波诱导等离子体是在频率大于 300MHz 条件下工作的一种气体放电,能量通过局限于共振腔中的共振电磁波或沿等离子体表面扩展的微波供给至 MIP 中。在大气压下工作的微波等离子体腔称为 Surfatron(Goode 和 Baughman,1984;Abdellah 等,1982)

MIP 已成为气相色谱(GC)技术中广泛应用的元素特效检测器,在 GC-MIP 技术中,利用 He 等离子体做为选择性检测器已成功地检测了一些如 S、P、卤素、Hg、As 和 Sb 等元素(Keliher,1978)。在氩气等离子体中,对于一些非金属元素产生的发射谱线强度相对来说很小,而在 He 等离子体中,由于 He 的较高能态使其能够产生一些非金属元素的原子或离子发射线(Caruso 等,1987)。

Ar、N_2、He 等气体都可用于产生微波诱导等离子体。由于 MIP 与 ICP 相比一般在较低功率下工作,故它不能忍受大量样品或溶剂,直接注入溶液会使等离子体的稳定性恶化。利用预先去溶法、超声波雾化法及气相注入法等可使情况改善(Ingle 和 Crouch,1988)。

Hewlett-Packard 公司生产出一种以 MIP 发射光谱技术为检测手段的气相色谱仪器,在该仪器中使用了新型可移动的光电二极管阵列检测器,可进行多元素的定性及定量分析。可测定的元素及其检出限如表 6-2。

表 6-2 Hewlett Packard 5921A 型用于气相色谱的原子发射检测器(转载自 Hewlett Packard 公司)

元素[a]	波长 (nm)	最低检测水平 (pg/s)	碳选择性	范围	混合物
Carbon		1	—	2×10^4	nitrobenzene
Carbon	248	4	—	2×10^4	nitrobenzene
Carbon	248 (2nd order)	15	—	2×10^4	nitrobenzene
Hydrogen	486	4	—	5×10^3	nitrobenzene
Hydrogen	656	2	—	—	nitrobenzene
Deuterium	656	8	50 (over H)	1×10^4	n-decane (perdeuterated)
Chlorine	479	40	8 000	1×10^4	trichlorobenzene
Bromine	478	60	2 000	1×10^3	bromohexane
Fluorine	690	80	20 000	2×10^3	fluoroanisole
Sulfur	181	2	8 000	1×10^4	tertiarybutyl-disulfide
Phosphorus	178	1	5 000	1×10^3	triethylphosphate
Nitrogen	174	50	2 000	2×10^4	nitrobenzene
Oxygen	777	120	10 000	5×10^3	fluoroanisole
Silicon	252	85	1 000	2×10^3	tetraethyl-orthosilicate

[a] Other elements which have no specifications, but have been measured in the 1 to 100 pg/s range are tin (303 nm), lead (406 nm), mercury (185 nm), iodine(184 nm).

· p. 458 ·

电弧和火花放电

虽然商品化的直流电弧及高压火花原子发射光谱仪在1940年才面世，但直流电弧及高压火花放电做为原子发射技术的原子化池已有100多年的历史了。

Schrenk(1988)在其综述性文章中系统详细地回顾了有关高能激发光源的发展历史。

直流电弧是原子光谱分析法中最常用的一种电弧放电。1874年Lockyer和Roberts用电池供电的直流电弧及分光镜研究了合金样品的组成。并用光谱照相的方法记录下了样品所产生的发射光谱线，成为第一个利用光谱照相技术的光谱学家(Schrenk,1988)。后来Lockyer又研究了利用Siemens发展的DC发生器向电弧供给能量的技术。

· p. 459 ·

直流电弧是在一对电极间产生的电流为1－30A的连续放电。电弧的温度一般在3000－8000K范围内，在此高温下，一般的金属电极都会熔化或挥发掉，所以电弧中常采用石墨电极。被分析的样品置于阴极(或下电极)上，粉末、屑状样品可以放入杯状下电极中，溶液样品可以首先在电极上低温干燥，然后将残留物进行分析；样品在电极上蒸发、原子化、进入电弧后发射出谱线，发射谱线的强度用光谱照相或电子学技术进行积分、记录。电弧整个燃烧时间可维持几分钟。

大约有70多个元素可以用直流电弧的方法来进行激发。此技术的检出限很低，但精密度较差。这是因为在电极间产生的电弧不可能固定在某一位置上，而是在电极间漂移，这就降低了准确度及精密度。电弧的温度与样品中基体的性质密切相关，导致在定量分析时基体会产生严重的干扰。火焰的外部温度比内部温度要低，会产生谱线的自吸收作用。电弧中元素的选择挥发，即易挥发性元素的优先原子化、谱线重迭及谱线强度随时间波动等因素都严重阻碍着直流电弧技术应用于定量分析，所以该技术一般只应用于定性分析和半定量分析中。

电弧也可作为其它原子发射光源的原子化器。Hieftje及其同事利用在钨阳极和不锈钢阴极之间产生的微小电弧放电，将小体积的样品注入到MIP和ICP中去(Keilsohn等，1983)。

高压火花放电是一种断续性的放电，一般一次放电只能维持几微秒的时间。在进行样品分析时，样品在电极表面的不同位置发生多次放电、激发，这就改进了分析结果的精度。用于火花激发的固体样品可以被加工成适当的形状直接做为电极，或者与石墨混合压成电极；溶液样品可以用旋转圆盘电极进行分析。在每个单独的火花放电中只有微克量级的样品被蒸发，所以大大降低了基体效应并减少了元素间的相互干扰。但其检出限比直流电弧却差得多，选择性挥发也由于短时间而高能量的取样过程而降低至最小程度。

火花放电产生及衰减之间的过程是很复杂的，而且至今还未被人们所清楚地认识。Ingle和Crouch(1988)曾对电弧的形成及衰减过程给予了定性的描述。

火花放电最常用于固体样品的直接分析中。有时也作为将固体样品导入其它原子化池如ICP中的手段之一，Jobin-Yvon仪器公司已生产出商品化的用于ICP发射光谱仪的火花烧蚀取样器，在该系统中用火花放电取样并将蒸发出的固体样品蒸气导入至ICP炬管的气流中。

火花放电产生的光谱很复杂，并受到较高背景的影响，但在固体样品分析方面火花放

电还是起着很重要的作用(Ingle 和 Crouch,1988)。

辉光放电(GD)

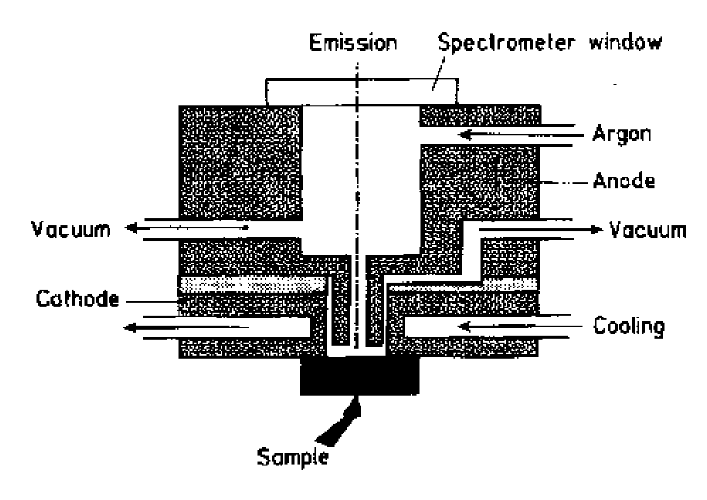


图 6-13 辉光放电源。被分析样品作为阴极的一部分,在两平面电极间产生低压气体放电,发射出光谱线(转载自 Jobin-Yvon 仪器公司)

辉光放电是一种于充气(氩气)管中的两平面电极之间在低气压下的气体放电。充气气压一般为几乇,由于充气离子轰击阴极,阴极溅射出样品材料的原子。经过碰撞激发从而产生阴极金属的发射谱线。Grimm(1968)设计出了一种辉光放电灯,在此灯中导电的固体样品做为阴极(图 6-13),样品很容易被嵌入灯中进行分析。Jobin-Yvon 仪器公司已生产出商品化的 Grimm 灯辉光放电源原子发射光谱仪(如图 6-14)。

• p. 460 •

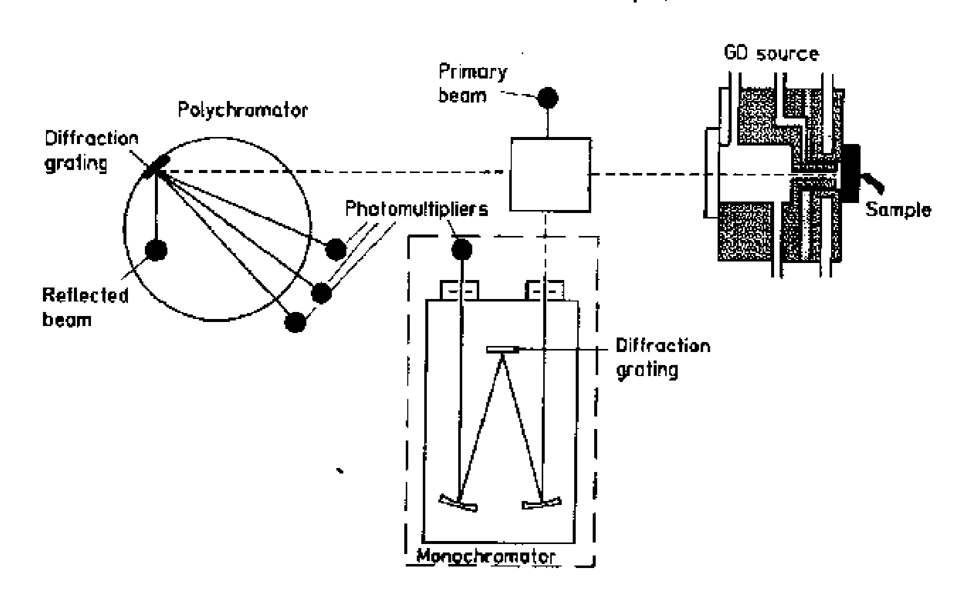


图 6-14 JY50 型辉光放电光谱计原理图。它可以看成是多通道光谱计或多通道及顺序型光谱计的组合体。图 6-13 中所示的辉光放电源在此仪器中作为激发光源(转载自 Jobin-Yvon 仪器公司)

辉光放电光源所产生的光谱与火花光源所产生的发射光谱相比具有背景低、谱线锐等优点,工作曲线的线性范围很宽。而且与电弧、火花等发射光源相比,GD 光源产生的元素间干扰及基体干扰效应也要低得多,这就有可能利用一定标准物质的工作曲线来分析不同种类的样品。Jobin-Yvon 所生产的仪器能分析导体及非导体样品,非导体样品的粉末压片可以不用导电镀膜而直接进行分析。对多数元素的检出限在 0.1—10ppm 量级内,精度 RSD 为 0.5%—2%。因为辉光放电灯中取样的机理是样品表面原子的溅射,所以 GD 光源可以用作表面分析及逐层分析。

用石墨管作为样品的原子化器，并且作为辉光放电源的空心阴极来激发样品的技术称为炉原子化非热激发原子光谱法或 FANES(Falk 等，1981)。在此技术中，样品被定量移取到阴极上，如常规石墨炉中那样进行干燥、灰化，然后一高电流被施加于样品上，使样品在低气压下发生原子化过程。当原子在 GD 光源中被激发时即产生原子发射谱线的脉

优劣一般由其灵敏度、响应时间和噪声水平等因素决定。

· p. 462 ·

6.4.4.1 光子检测器

虽然光子检测器有很多种，但大多数商品化原子光谱仪中使用的光子检测器都是光电倍增管(PMT)。光电倍增管中包括一个光敏的阴极及一个收集阳极，其间被一系列的发射电极(也称打拿极)隔开，每个打拿极上都比前一个有更高的正电压。当一个光子撞击到阴极上，释放出一个光电子，它被第一个打拿极加速并撞击到第二个打拿极上，在此就可释放出多个电子，这些电子再被加速并打到下一个打拿极上，就又产生更多个倍增电子，倍增过程连续发生一直到阳极为止，这样一个光子撞击到阴极上就会在阳极收集到相当大量的电子。

PMT 的倍增系数一般在每个光子产生 10^4-10^7 个电子的范围内。因为获得的电子数量非常大，这就决定 PMT 具有很高的灵敏度。为了获得可靠的分析数据，PMT 的供电系统一定要很稳定并很小波动，而且 PMT 应在其线性电流范围内使用。

改变 PMT 窗口材料及光子发射表面，可以使之适用于测定不同波长范围的光。根据测量的光波长范围选择合适的 PMT 是相当重要的。

PMT 也像其它光子检测器一样，存在暗电流。也就是说，在没有光照射时也有一定的电流输出。在 PMT 中暗电流主要是由电子的热发射产生的。在检测光强度很小时，暗电流产生的噪声是 PMT 的主要噪声来源，也就是检测器中影响测定结果准确性的重要因素；在检测光强度较大时，散粒或闪烁噪声则是比暗电流噪声更重要的影响因素。

6.4.4.2 多通道检测器

多通道检测器是用来同时检测原子化池中发射出的不同波长的而经色散的光谱的检测元件。

照相胶片

历史上，照相干板曾广泛应用于电弧、火花发射光谱仪器中。它是一种高灵敏度的检测器，可以通过选择不同干板以适应检测不同波长范围的光。其主要弱点是操作复杂费时，既要冲洗胶片，又要定量测定黑度。

光电二极管阵列

光电二极管是一种非常快速、简单、高线性的检测器，它是特殊的 p-n 结二极管，当其吸收一个光子时就产生一定的电流，产生的电流大小与入射光强度成正比。

光电二极管阵列作为代替 PMT 的检测器已用于商品化仪器中，现已进入市场的 Leco 公司生产的多通道 ICP 光谱仪就是用此类检测器。以前曾讨论过的 Hewlett-Packard 公司的 GC-原子发射仪系统中也使用此检测器。

6.4.5 背景发射和背景吸收

· p. 463 ·

当使用化学火焰、电弧、等离子体和其它原子化池，在未向其中注入样品时，通常也会产生一定数量的发射、吸收或荧光，这时发射、吸收、荧光等信号通常称为背景；当样品被

注入到原子化池中，除样品以外，其它物粒也可能产生一些发射、吸收、荧光等信号，这些信号也称为背景。对于不同技术，产生背景的原因及对分析测试结果的影响是不同的，以下将分别加以讨论。

6.4.5.1 背景发射、吸收及荧光的产生原因

在火焰法中，背景发射有两类：一类是连续发射；一类是带发射。产生连续发射的原因有三个，第一是由火焰中热固体颗粒产生的黑体发射；第二是CO、NO等与氧反应生成CO_2和NO_2，在反应过程中会产生一些发射；第三是离子和电子复合而产生的发射(Ingle和Crouch，1988)。带光谱发射主要是由OH基、碳氢化合物等分子碎片产生的。

所有类型的火焰在220nm以下波长范围内都会产生严重的吸收，样品中的分子碎片也可能产生宽带吸收。分子碎片也可以产生背景荧光。

相对来讲，等离子体的性质是化学惰性的，并且其工作温度要比火焰的高得多，所以其背景也比火焰的要小，但并不是完全可以消除。在其中发生的离子和电子的再复合及韧致辐射都会产生连续发射；Ar和C的原子发射线也是存在的；OH，NO和其它原子碎片产生的光谱；由于原子碎片的存在而产生的荧光等背景也可以观察到。

使用电热原子化器，如石墨炉等可能产生可见光区的黑体发射，并对某些元素如Ba的测定造成很大困难；由样品中原子碎片所产生的高强度宽带吸收及发射也存在于电热原子化器中。

除非利用控制气氛的激发方式，否则电弧中的背景发射也非常严重(Ingle和Crouch，1988)。在火花形成初期，可以观察到电离气体产生的发射及连续背景；在取样过程中，在阴极会产生很强的连续背景(Ingle和Crouch，1988)。

6.4.5.2 背景校正

如果背景发射或背景吸收不能被准确地观测到及有效地校正，将给分析结果带来很大的误差。

在发射光谱法中，比较好的校正技术是在发射线附近的一个或几个观测点测量出背景值，然后从测定信号中扣除背景值。现代的仪器都提供对不同基线进行背景校正的计算机软件，校正过程一般可自动完成，分析工作者所要做的只是选择合适的背景信号观测点，即可完成背景校正。如果在测定过程中发现，对于某一个待测的发射谱线，其背景干扰线强度很高或异常，一般采用选择另外一条干扰较少的分析线的办法，即可避免上述问题。

• p. 464 •

在荧光法中，通常利用光源调制的方法来鉴别原子化池中的背景发射和被分析物的热发射，热发射将对荧光强度的测定产生直接的干扰。调制过程可以通过电子学或机械切光器的方法来完成。单纯的光源调制法不能消除由光源产生的荧光背景及散射光的干扰。利用连续光源、带有石英反射板的波长调节器，结合光源调制方法共同使用，可以从分析物的荧光信号中鉴别区分出背景荧光、散射光及分析物的荧光信号。非共振线荧光也可以完全消除散射光的干扰而得到最佳的信噪比。

有很多方法可用来校正锐线光源(HCL、EDL)原子吸收光谱法中的宽带背景吸收。

但连续光源法、Zeeman 效应法及 Smith-Hieftje 法是三种比较常用的方法。

大多数商品化 AAS 仪器中都使用连续光源背景校正技术。在此方法中，锐线光源发出的特征光线及连续光源如氘灯、钨灯、电弧灯等发出的连续光线交替通过原子化池，当“锐线”通过原子化池时，可以测定到被测物及背景的共同吸收信号，当氘灯等产生的连续辐射光经过原子化池时，因为光度计的狭缝相对于谱线宽度要大得多，所以检测器检测到的是近似等于背景的吸收，上述两吸收的差值即是被分析物所产生的吸收。用此方法进行校正时是假设在光谱通带内背景是均匀的，如果背景不均匀，校正结果可能会产生正或负的误差。

Zeeman 背景校正技术是基于如下的事实，即在磁场作用下正常简并的谱线分裂成具有不同偏振特性的多条谱线，使分析物和背景产生的吸收线由其不同的光偏振特性而加以区分。一般情况下只有原子才受磁场的影响，而产生背景的分子及固体颗粒不受磁场影响。

• p. 465 •

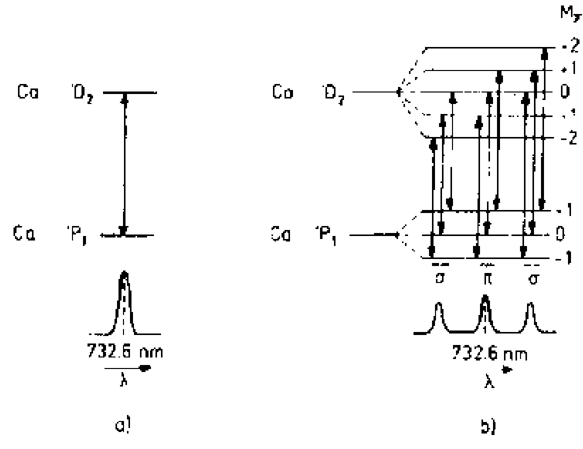


图 6-16 正常 Zeeman 效应。(a)在无磁场存在时，Ca 在 732.6nm 处的单一吸收线；(b)在磁场中，简并的能级状态分裂、位移成三条吸收线。不移动的谱线波长为 732.6nm，另两条谱线分别位移至高、低波长

当磁场不存在时，具有不同磁量子数 M_J 的量子能态是简并的，即能量是相同的，这些简并的能态只发射出一条谱线。而在磁场中这些简并的能级分裂成具有微小能量差别的不同能态，产生出多条能量差别不大的吸收线。在正常 Zeeman 分裂中，能级分裂程度与磁场强度成正比。Ca 在 732.6nm 处吸收线的正常 Zeeman 效应如图 6-16 所示。当没有磁场时，只在 732.6nm 处发生单一的能量跃迁，而当磁场存在时，发生三个能量不同的跃迁，其中两条谱线从 732.6nm 处发生位移，没有位移的谱线偏振方向平行于磁场方向(π)，而位移的两谱线偏振方向垂直于磁场方向(σ)。Zeeman 校正技术中，磁场可以施加在光源上也可以施加在原子化器上。对于电热原子化器，通常磁环置于原子化器周围并使磁场横切原子化器，交变磁场施加于原子化器中，只允许谱线中的 σ 组分光线通过的检偏器置于光学系统中。当没有磁场时，分析物吸收信号和背景信号同时被测量；而当有磁场时，被分析物特征光的 σ 组分偏离检测波长，只能检测出背景吸收。两次吸收值之差即得到被分析物的吸光度。

在光学系统中使用偏振器会大大减低光线的强度。如果用一垂直于原子化器方向的纵向磁场，那么光学系统中就可不用偏振器，因为原子化器中的 π 组分与光源中的 π 组分不在同一平面上，不产生吸收，从而达到扣除背景的目的。Perkin-Elmer 公司已推出了使用纵向磁场 Zeeman 效应背景校正技术的商品化石墨炉原子化器，其信噪比很高并有很大的输出光强度。使用一些高强度的新型磁性材料才使纵向 Zeeman 背景校正技术成为现实，同时也大大减小了磁场的杂散作用。

如果以火焰原子化器代替电热原子化器，那么进行 Zeeman 背景校正时就需要一个强度更大的磁场。另外一种产生 Zeeman 效应的方法是将磁场置于光源周围，使发射线发生如上所述的分裂，当然这就要求使用特别稳定的光源(EDL 光源或辉光放电光源)。

Zeeman 背景校正技术的优点是：

(1) 只需要一个光源即可完成背景校正，克服了由于两光源间强度不同、光路对准及两个光源产生移动等因素变化时对背景校正的影响。利用该技术可以校正相当高的背景信号。

(2) 校正是在特征光波长处或很近的地方完成的，校正结果准确，克服了背景变化、不均匀等因素对校正结果的影响。

Zeeman 背景校正技术的缺点，除仪器设备昂贵、系统复杂外，主要是与不扣背景或连续光扣背景的方法相比，其非线性范围比较大，而且有发生“反转”的趋势，即当吸光度接近或大于 0.88 时，信号随被测物浓度的升高而降低。

• p. 466 •

Smith-Hieftje 背景校正方法是利用一脉冲空心阴极灯(Smith 和 Hieftje，1983)。前半周使空心阴极灯在常规的较低电流下工作，后半周给灯加一个短时间的强脉冲电流(100—500mA)，如图 6-17(a)所示。在高电流下，空心阴极灯的锐线发射线谱线变宽，并发生严重的自蚀作用，如图 6-17(b)。换言之，它更像一带光源而不是原子光谱的锐线光源。

在高脉冲电流时，被分析物对宽带光线的吸收可忽略不计，只有背景吸收被检测出。在正常工作电流下，可检测出被分析物及背景的共同吸收。将两吸光度相减，即得被分析物的吸光度，如图 6-17(c)。

此校正技术要求在施加强电流时，空心阴极灯的工作状态要稳定。其显著优点是校正过程中只利用同一光源，并且不需要在光路中另加入如偏振器等其它光学元件。与 Zeeman 背景校正技术相比，该技术费用低、仪器设备简单，并可应用于任一类型的原子化器。该技术中也存在如非线性及“反转”等现象，但不如 Zeeman 背景校正技术中严重。TJA 公司出品的原子分光光度计中就利用 Smith-Hieftje 背景校正系统。

如同上述在 AFS 技术中一样，原子吸收法中也可以通过调制光源的方法消除火焰中发射光的干扰。Carnrick 和 Slavin(1989)评述了背景校正技术在 AAS 法中的应用。

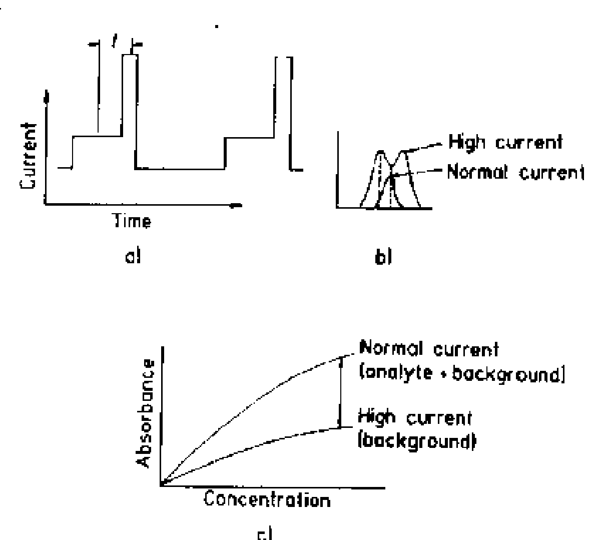


图 6-17 (a)用 Smith-Hieftje 背景校正技术时，向 HCL 施加的调制电流示意图。在时间 t 间隙内测定两吸收值；(b)在正常及脉冲电流下 HCL 发射线光谱轮廓。高脉冲电流发射线变宽并产生自蚀效应；(c)在正常电流及高脉冲电流工作条件下的标准工作曲线。两吸收信号值相减即得被分析物的准确吸收值(Smith 和 Hieftje，1983)

6.5 进　　样

在原子光谱法中，定量分析过程是将标准物质中的被分析物响应信号与样品中被分析物响应信号进行比较而得到定量分析结果的。所以将样品及标准物质以同样的、可重现的方式注入到原子化器中对定量分析是至关重要的。

原子光谱法分析的样品可以是固体、液体或气体。理想的样品注入系统应该是高效的、无干扰的，对任何种类的样品都适用的、在一定时间内有很好的重现性，适用于所有原子光谱技术的和没有记忆效应的(Sneddon，1990)。可想而知，到目前为止，还没有一种同时具有上述特点的样品注入系统。下面根据被分析样品的物理状态分别介绍样品注入系统。

6.5.1　液体

液体样品是商品化原子光谱仪器中最惯常(也最容易)分析的样品。很多样品如水、尿、镀液、油及其它一些液体可直接注入到或用适当溶剂稀释后注入到原子化池中。固体样品可被溶解或处理成液体样品(这是原子吸收法及等离子体发射光谱法中常用的手段)，然后液体样品通过雾化器和雾室注入到火焰和等离子体炬焰中。

雾化器的选择除由检测费用、现有雾化器种类等因素决定外，主要由被分析样品种类、被测元素及预期检出限等决定。

• p. 467 •

带有毛细管的雾化器易阻塞，给分析含有高含量溶解物的样品溶液带来困难。不同种类的酸对金属雾化器都有腐蚀作用，可能给分析结果带来误差。如使用不锈钢雾化器时，会使铁的分析测试结果偏高。含有氢氟酸及高浓度氟离子的样品溶液可能腐蚀玻璃雾化器，造成样品的污染或损坏玻璃雾化器。

检测限与雾化效率是密切相关的。不考虑被分析物的影响，检测限一般按下列顺序递减：V-槽雾化器＞气动雾化器＞热喷雾雾化器＞格栅型雾化器＞超声波雾化器。

6.5.1.1　雾化器

气动雾化器

气动雾化器的作用是将样品溶液转化成细雾，以改善样品向火焰及等离子体中的转输、溶液的去溶及在火焰和等离子中的原子化等过程。常用的气动雾化器有很多种，如同心雾化器、交叉雾化器、Babington 型雾化器及格栅型、多孔型雾化器等等。

在同心雾化器中，雾化气通道围绕着进样毛细管(两管同心)。所有的商品化 AAS 仪都可使用同心雾化器。该雾化器可由多种合金材料制成，在分析含有高浓度酸或强腐蚀性样品时，应注意可能发生的腐蚀问题。一般来说，这类雾化器具有坚固耐用、可靠性高、低消耗、不需要蠕动泵即可直接导入样品溶液等优点。同心玻璃雾化器如 Meinhard 型雾化器，在 ICP 光谱仪中也广泛使用。它通常与蠕动泵连接使用达到进样的目的。这种雾化器对稀溶液很适用，但当进样溶液中含有较高浓度的溶解物时，雾化器喷嘴易阻塞。当金属雾化器阻塞时，可用光滑细丝疏通(可从仪器制造商处得到)，或用超声波清洗机清洗。这

些洗涤方法有时并不适用于 Meinhard 型玻璃雾化器中的毛细管。如果玻璃雾化器阻塞，用浸泡方法清除无效时，可考虑用向气相色谱柱中注入样品的熔融石英针来清洗雾化器。玻璃 Meinhard 型雾化器的另一个弱点是不能用于导入含有高浓度 HF 的样品溶液，因为 HF 会腐蚀玻璃。同心雾化器很适用于稀溶液(含低浓度固体或盐类)。金属及玻璃同心雾化器除能用于导入水溶性液体样品以外，还能用于导入有机溶剂。

交叉雾化器之所以这样称呼是因为其雾化气流方向与样品液流方向成直角交叉。交叉雾化器分为固定型及可调型两类，Cresser(1990)曾指出可调型雾化器很难于对准并容易产生波动。交叉雾化器在操作上与同心雾化器基本相同，对稀溶液很适用。

Babington 型雾化器的操作原理是使样品溶液在雾化气体出口的上方形成液体薄膜，产生气溶胶，以达到雾化的目的。Babington 型雾化器的一种，塑料 V-槽雾化器，特别适用于含有高盐的液体样品溶液，有时也用它来雾化悬浊液。同时塑料 V-槽雾化器对于含有 HF 的样品溶液也是比较理想的。

格栅型和多孔型雾化器的原理是用泵加外力，使样品溶液通过格栅或多个微孔，形成气溶胶。其优点是消耗的样品溶液比其它类型的雾化器要少得多。特别适用于将有机溶剂注入到 ICP 中，但微孔雾化器易被阻塞、被污染，从而产生记忆效应(即样品中高浓度分析物残留在雾化器中，给下一样品的分析带来误差)。

• p. 468 •

与微孔雾化器相反，格栅型雾化器适用于含有高浓度盐类的样品溶液，且不产生记忆效应。

热喷雾雾化器

热喷雾雾化器是由 Vestal 和他的同事发明的(Blakley 和 Vestal，1983；Vestal 和 Fergusson，1985)。其工作原理是将样品溶液用泵加外力通过一加热的不锈钢毛细管，样品溶液被加热至沸形成细雾滴或盐类颗粒，从而达到雾化的目的。热喷雾雾化器的雾化效率比一般雾化器的雾化效率要高，但其准确度问题及易被腐蚀等弱点也很突出。已有文献报道了有关内容(Elgersma 等，1986)。

因为热喷雾雾化器具有能够很好适应不同液流速度的优点，所以已广泛和 HPLC 技术及流动注射系统联用。

超声波雾化器

超声波雾化器是利用高频声波作用于样品溶液，以形成样品溶液的气溶胶。其工作原理是将超声波连续辐射到液体中，利用其产生的周期性压缩相位和稀疏相位，使样品溶液中产生激波和气泡，以达到液体雾化的目的。产生的雾滴粒径尺寸是所用声波频率的函数(Lang，1962 年)。Denton(1990)等已回顾总结了超声波雾化器的设计和应用情况。

超声波雾化器的雾化效率高且能形成颗粒均匀细小的气溶胶，因此大大降低分析测定的检出限。超声雾化法的检出限比一般气动雾化法的检出限低两个量级。但它也存在着明显的缺点，如操作复杂、稳定性差、记忆效应严重等。有些超声波雾化器所需的样品量也较大(约 20－50ml，而气动雾化器只需 1－2ml)。为消除记忆效应，要增加两次测定样品之间的清洗时间，导致其测定速度大大低于一般的气动雾化器。

从表 6-3 可看出，超声雾化法与 ICP 光谱技术联用所得到的检出限可以和 GFAAS 法的检出限相媲美。但 ICP 具有多元素同时测定的优点，与能多元素同时测定的 ICP-MS

相比，检出限相差不多但价格却低廉得多。

6.5.1.2 *石墨炉法中的液体进样*

石墨炉（用于原子光谱）法的灵敏度是非常高的，只用很少量的样品即可得到测定结果。在一般气动雾化法中样品溶液的用量为 3－10ml/min，而对于常规的石墨炉法，其一次注入样品量仅为 10－50μl。显而易见，石墨炉原子吸收法测定结果的准确度及精密度是决定于能否将微量的小体积样品精密和准确地注入至石墨炉中。

表 6-3 各种雾化器检出限比较(mg/L)[a]Denton 等，1990；[b]数据转载自 Perkin-Elmer 公司

	ICP/超声雾化[a]	ICP/气动雾化[b]	ICP/MS[b]	GF-AAS[b]
Fe	0.006	1	1	0.02
Cu	0.07	0.9	0.03	0.02
Ca	0.009	0.08	5	0.05
Pb	2	20	0.02	0.05
As	2	20	0.05	0.2
Mg	0.01	0.08	0.1	0.004

[a] Denton et al. (1990)；[b] data courtesy of The Perkin Elmer Corporation.

· p.169 ·

样品注入可以采用手动方式，也可以采用自动方式。手动注入一般用微量注射器或微量移液管来完成，带有塑料头的微量移液管最常用，它可避免注射器内金属部件带来的污染问题。最好用透明塑料头，使用前用酸浸洗干净，清除污染物。如果用手动微量移液管移取样品，固定体积的移液管要比可变体积的移液管准确。手动移液管的准确度比自动移液管的要差一些，特别是当在石墨炉原子吸收法中，同时需要移取样品、基体改进剂及标准加入法时，此问题就显得更为突出。

自动进样器不仅可以提高移取样品的准确性，还可以减少操作者冗长乏味的重复性操作，实现样品、标准物质等按既定程序的自动分析。通常适用于石墨炉技术的两类商品化自动进样器为连续型自动进样器及气溶胶沉积型自动进样器。连续型自动进样器是将一定体积的样品液滴直接注入到石墨炉中，大多数仪器制造厂家都能提供这种自动进样器。气溶胶沉积自动进样器是将样品通过毛细管喷成雾状，然后使雾滴沉积在石墨炉中，TJA 公司的光谱仪中就配备有这类自动进样器。

自动进样器与计算机控制的光谱仪联用，可以自动完成如样品稀释、加入基体改进剂、从储备液中稀释制备标准溶液及基体加入法分析等项工作。

用手动移液管或自动进样器移取样品时，移取较稀的水溶液时其准确度及精密度较高。而移取有机溶剂或粘度较大的液体时，取样量的准确度及精度就较差。向粘度较大的样品溶液中加入表面活性剂可大大改善移取的准确度。

6.5.2 固体

固体材料的分析是原子光谱工作者日常工作的主要组成部分。但如 6.4 中所讨论的那样，除了电弧、火花及辉光放电光谱仪以外，大多数光谱仪器的设计都是适用于溶液分

析的。这就需要将固体样品转化成溶液状态。在处理过程中要保证被分析物不损失及不带来任何污染问题。样品的制备技术将在6.6中讨论。但是将固体样品转化成能够被传输至原子化池中的液态样品，是一个很复杂、费时的过程。如果能对固体样品直接进行分析，对原子光谱工作者来说是很理想的。

直接固体进样法的优点是显而易见的。它不再涉及费时、复杂的样品溶解技术，排除了一些诸如挥发、沉淀、吸附等可能使分析物损失的因素，也排除了因稀释而降低测定灵敏度的问题，避免了由于样品处理过程中带来的污染问题。

• p.470 •

直接固体进样法的缺点似乎不很明显，但也是存在的。固体样品一般来说都是非均匀性的材料，而原子光谱技术中所测定的样品量又非常小(一般小于毫克量级)。这就产生一个问题，即被测定微量样品的测定结果能否代表大块样品的真实化学组成?直接固体进样法在应用过程中一般要带入高浓度的基体，因而产生严重的基体干扰(基体是样品中除被分析物外所有物质的总称;基体干扰问题将在6.6中讨论)。固体粉末的粒径是在一定尺寸范围内分布的，这可能导致原子化效率的不同。许多固体标准样品比较难于买到，固体标准样品，特别是有确定杂质元素含量的固体标准样品的制备是一项很困难的工作。受上述因素的制约，用直接固体进样法进行定量分析是比较困难的。

直接固体进样法主要分为两种:一种是将固体样品或其粉末直接注入到原子化池中;另一种是将固体样品转化成气溶胶，然后以气溶胶的形式注入到原子化池中(Ng,1990)。第一种方法(直接注入)的实例如电弧、火花及辉光放电发射光谱法，粉末样品注入石墨炉或等离子体技术，流化床或悬浊液样品注入石墨炉方法等;第二种方法(间接注入)包括激光及火花熔融样品，电热原子化，悬浊液雾化等固体进样技术。已经发表了很多关于此类技术方面的综述性文章(Sneddon,1990)。

6.5.2.1 直接固体进样

电弧、火花和辉光放电发射系统

电弧、火花和辉光放电发射光谱仪用于冶金工业中固体样品的直接分析已经很多年了。如前述所讨论的那样，用上述技术分析的样品仅局限于导体样品。非导电性固体样品可以用与高纯碳或铜粉末混合的办法使之变成导体，以达到分析测试的目的。当然，混合过程可能稀释样品，或带来一些污染问题，或产生光谱干扰。例如，铜的发射线可能完全覆盖或干扰被分析物的发射线。在没有基体匹配的固体标准样品的情况下，用直接固体进样技术进行定量分析是比较困难的。与液体进样法相比其测定结果的精密度及检出限也比较差。但由于其具有样品制备方法简便、快速得到半定量结果等优点，使电弧、火花和辉光放电发射光谱法成为一种很具吸引力的、可对不同种类固体样品直接进行分析的测试技术。

电热固体进样系统

在石墨炉AAS法发展进程中，著名的先驱者Walter Slavin曾认为“石墨炉技术是对所有光谱技术都适用的一种固体进样技术”(Slavin,1990)。因为被分析物在石墨炉中的保留时间比其在火焰或等离子体中的停留时间要长，所以可使样品挥发得更完全。石墨炉及其它电热原子化器的设计使得固体样品的导入变得相对简单，同时也不会产生由于样品

注入所导致的等离子体不稳定或阻塞雾化器等问题。

石墨杯炉及改性石墨管炉作为一种简便的固体样品导入方法已发展起来，特别是对于一些粉末状样品，其应用更日趋广泛。石墨杯炉的灵敏度较石墨管炉的灵敏度要低一些，主要是因为光通径比在石墨管中要短，自由原子更容易逃逸到大气中去。在应用此技术时应注意，在进行下一个样品分析前，要用一段时间加热、清洗前一分析样品所留下的残留物，防止发生污染问题。一般一次性使用的石墨杯可以克服这一问题，但分析成本也随之提高。各类特殊设计的坩埚、舟、勺及特制的微量移液管等也是固体样品及粉末样品导入石墨炉的必备工具(Ng，1990)。正如 Michel 和他的同事在 LEAFS 技术中所讨论的那样，固体样品注入石墨炉原子发射光谱法已得到成功的应用。

· p. 471 ·

其它类型的电热原子化器也成功地用于进行直接固体样品的分析中。如在 6.5 中讨论的"T"型石英原子化器，其内孔径为(～1/4″)，可用镊子将如头发、生物组织、纸张等样品直接放置于石英管内部的碳床上，进行加热、蒸发。该原子化器处理样品的速度约为每分钟一个，而且使用过程中不需要将原子化器冷却或进行重新装配。其流化动态的设计原理也可以消除蒸发物的损失。与其它商品化的管式石墨炉相比，因为其光路径比较长，所以该方法具有较高的灵敏度。并具有处理相对较大样品的能力。

正如以前所描述的那样，用固态注入取样技术进行定量分析时，其主要缺点在于必须非常准确地称量、转移很小量的样品，并完全转移至蒸发炉中。在样品传输或称量过程中很微小的误差就可能导致产生被分析物浓度测定结果的很大偏差(静电会给称量小量粉末状样品带来很大困难)。

已经做了很多研究工作来克服在处理粉末样品过程中所遇到的问题，如将粉末与液体混合形成悬浊液。1988 年，Miller-Ihli 的工作结果表明，造成悬浊液分析结果不准确的主要原因是样品颗粒的快速沉淀作用。他利用一个小的超声波搅拌器搅拌悬浊液，同时进行悬浊液的石墨炉 AAS 法分析，测定的 NIST 标准物中大量元素都得到很好的回收率结果。在进行悬浊液分析时，也应称取较大量的样品(10mg 左右)，以减小由于称量过程所带来的误差，使被测定样品更能真实地反应大批原始样品的化学组成。从 Perkin-Elmer 公司可以购买到适用于石墨炉法自动进样器的超声波混合器。

在大多数情况下，可以通过优化炉内升温参数的方法达到被分析物高效原子化的目的，这样在悬浊液分析过程中，就可直接利用标准物的水溶液进行校准，或如 6.6.4.3 中所讨论的那样，直接利用标准加入法进行分析，而不需要制备固体标准物质。

火焰固体进样系统

Ng(1990)描述的最早的两种直接固体进样发射光谱法是：Ramage(1929)的卷纸法和 Lundegardh(1934)的旋转盘法。在 Ramage 法中，粉末状样品被沉积在无灰滤纸上，卷成筒状，然后在天然气火焰中燃烧。Lundegardh 法是将粉末状样品置于石棉盘上，然后旋转石棉盘在乙炔-氧火焰中燃烧。

Delves(1970)建立了一种用火焰 AAS 法对血液样品中铅元素进行快速测定的技术。这种方法后来逐渐发展成为对其它种类样品，包括固体样品中易挥发性金属元素进行测定的方法。在此方法中，将一份未经任何处理的试样置于小镍杯中，镍杯放到空气-乙炔火焰中燃烧加热，蒸发物进入到置于火焰中开口的二氧化硅管中，这个拉长的管使原子在光

路中的停留时间足够长，以达到准确测定的目的。这个方法的优点在于只需要很小量的样品，且不需要任何前处理手段，即可达到对复杂基体样品中的挥发性元素进行快速鉴别的目的。

改进型的 Delves 杯、包括钽舟、金属棒等也可用于将固体样品直接注入到火焰中。

• p.472 •

这些方法只局限于进行易挥发性元素的分析，如 Pb、Cd、Hg 等元素。这些元素的原子化温度一般比较低；所以该方法的准确度很好，精度 RSD 一般在 5%－20%之间。当然比溶液法测定的精度要差一些，溶液法的精度 RSD 为 1%－2%。

等离子体固体进样系统

等离子体固体进样系统一般也分为两类：一类是如火焰法中所描述的那样利用杯、舟、棒等工具，将固体样品引入到等离子体中；另一类方法是将粉末状样品直接导入到等离子体气中。Pettit 和 Horlick(1986)利用一种装有 24 个样品杯的自动圆盘将固体样品直接导入至 ICP 炬焰中。样品杯用石墨制造，计算机控制，自动优化其在等离子体中的位置。他们还探讨了利用不同种类的 NIST 标准物作为固体标准物质的可行性。

重力自流、机械搅拌、高速气体喷射、切向气流、流体床雾化室等都能将固体粉末悬浊液注入到 ICP 气流中，然后导入至等离子体火焰中进行分析测定(Ng，1990)。粉末样品粒径尺寸的均一性是保证获得准确分析结果的前提。已报道了利用这些方法测定不同种类样品的测定结果，包括一些 NIST 标准物质。所遇到问题主要有强背景发射、样品主成分的原子发射造成干扰及粉末颗粒聚集、粉末颗粒粒径不一致等造成分析测试结果准确度不好等等。可以说，在使固体直接进样技术成为常规分析手段前，样品及标准物质的制备方法还需进行深入的研究。

6.5.2.2　间接固体进样

前面已讨论了一些固体雾化或蒸气发生等固体进样技术，包括辉光放电、火花熔融等。作为一种样品导入技术，在 6.5.3.2 中还将总结到电热蒸发技术。在本章节中主要介绍两种样品导入技术，即悬浊液雾化技术和激光熔融技术。这两种技术的原理都是首先形成样品气溶胶，然后再将气溶胶注入到原子化池中进行原子化和激发。在此，原子化池通常是等离子体或火焰。

对于一些不均匀性很明显的固体样品，如煤、岩石、生物组织等样品的分析，悬浊液雾化比激光熔融法更有一些优越性。煤、岩石、生物组织等样品可通过悬浊液雾化法利用大量样品(几克)使之均匀化，更可能反映出样品本身的原始特点(McCurdy 等，1990)。用激光熔融技术进样时，每次取样量很小，如果不在样品表面进行多次重复取样测定，测定结果很难反应出样品本身的特点。但从另一个角度看，激光熔融技术可以提供有关分析物空间分布及逐层分析方面的信息，这是悬浊液雾化法所做不到的。

悬浊液雾化

如 McCurdy(1990)等所述，悬浊液雾化的目的是保证获得火焰、石墨炉及等离子体等原子化池最好的分析特性。同时减少制备样品过程中时间、精力的损耗和样品不均匀性对测定结果的影响。他们已比较全面、系统地回顾了此方面的内容，这里仅对一些重点问题做简单的总结。

影响悬浊液分析结果准确性的因素有：悬浮颗粒粒径尺寸、气溶胶传输效率、原子化效率、基体效应大小、被分析物的部分或全部溶解等因素。理想的悬浊液分析方法应是不需要对样品进行筛分、处理，可快速制备大量分析样品，用标准物质的水溶液校准即可得到准确的分析测试结果。

• p. 473 •

一些传统的用于制备 NIST 标准物质的机械粉碎方法，如球磨、破碎、研磨等，制备所得的样品粉末尺寸一般比较大，不适于在常规火焰及等离子体分析技术中的高效率气溶胶传输。一般常规的火焰及等离子体光谱仪中都配有复杂几何形状的雾室，其形状经过优化后适合于悬浊液样品的传输，在传输过程中去除掉粒径尺寸过大或过小的样品颗粒，以提高原子化效率。但这种优选过程会导致样品颗粒总数减少，降低分析灵敏度。

现已有大量的研究工作致力于制备小粒径尺寸的悬浊液及设计、制造各类雾室系统。三种比较典型的悬浊液制备技术，如 McCrone 的粉碎球磨机球磨技术；Ebdon 和 Lechotycki(1986)及 Ebdon 和 Evans(1987)发展起来的比重瓶熔珠法，及 Brinkman 和 Tekmar 使用的适用于柔软生物组织的声呐-空化组织均匀器等。用这些技术制造的悬浊液其粒径尺寸均可小于 7μm。

常用的毛细管雾化器、ICP 注入喷嘴、AAS 燃烧头及小内孔径的蠕动泵等都易于被悬浊液中颗粒阻塞。对于 ICP 和 DCP 分析法来说，用 Babington 型雾化器和大孔径蠕动泵管可以很好地雾化悬浊液。使用较大尺寸的注入喷嘴及燃烧头(高固体燃烧头)的工作也有报道。

McCurdy，Fry 和他的同事一起利用一种无障碍、非碰撞式雾室，有效地减小悬浊液颗粒粒径尺寸，使所有粒子尺寸均在被传输的范围内，并大幅度减小雾化器中液体的流速，达到增加被分析物在等离子体中保留时间的目的。以此技术用液态标准溶液校准，测定煤样品中的硫含量，测定回收率结果可达 100%，效果非常好。当然也有一些关于悬浊液分析法结果不理想的报道，这可能是由于气溶胶在传输过程中损失或原子化不完全所造成的。

悬浊液分析法与常规的溶液分析法结果相比，该技术的灵敏度要降低约五倍。这主要是由于降低系统中液体流动速度及研磨机械所带来的污染所致。要想使悬浊液进样法成为火焰及等离子体光谱法中常规的样品注入手段，悬浊液的制备方法、雾室的优化设计及悬浊液样品可靠性研究等方面都需要作进一步的研究及改进。

激光熔融

当一束高功率的激光聚焦于固体表面时，光能转化成热能，这就可使固体表面的少量物质蒸发并离开固体表面。这种固体取样技术就是由 Brech 和 Cross 在 1962 年发展起来的激光熔融技术，或称做激光蒸发技术。虽然激光可用来蒸发固体样品并激发样品发射特征谱线，但其结果是灵敏度低、准确性差，基体干扰严重(Denoyer 等，1991)。通过将激光熔融过程中样品蒸发和原子化过程分开，研究结果取得重大进展。将激光只用于产生样品的气溶胶，然后气溶胶注入到原子化池中，如 ICP 中，这就可以对样品蒸发及原子化两步骤分别进行相互独立的过程优化。

当一束激光被固体样品吸收时，可发生一系列现象。包括固体表面受热、熔化、蒸发、分解和相变等。激光束与固体样品间的相互作用是很复杂的，而且有些现象并不为人们所

认识。但若想得到准确的分析结果，这些相互作用必须被分析工作者有效的控制(Dittrich 和 Wennrich，1990)。

· p. 474 ·

从固体表面蒸发的物质的量决定于激光本身的特征及样品的性质，如样品的反射率、密度、比热、热导及熔点等等。若要进行定量分析，要求激光束对样品及标准物质表面的蒸发具有很好的重现性，并将蒸发出的物质高效率地传输到原子化池中。在此情况下，与一些高能取样光源，如电弧和火花技术相似，激光熔融对固体样品表面的元素会产生选择性的蒸发，使蒸气相中各元素的浓度不能完全准确地反映出固体样品中各元素的浓度。用此技术进行半定量分析时可得到很好的结果。但若进行定量分析，就必须用基体匹配的固体标准物进行校准(Denoyer 等，1991)。如有可能，在进行定量分析工作时，最好选用内标元素来改善测定结果。

激光熔融斑点的尺寸一般在 30μm 到 6mm 之间，所以激光熔融技术能提供一些样品中有关元素空间分布方面的信息，其测定空间分辨率介于 ESCA 谱(电子能谱)和 Auger 能谱(俄歇电子能谱)之间(Denoyer 等，1991)。制备用于这种分析的标准物质几乎是不可能的，所以用此技术所获得的元素空间分布信息也是半定量的。

激光熔融技术既可用于导体材料的分析，也可用于非导体材料的分析。激光熔融法的样品制备技术与用于进行微区分析的样品制备技术是相同的，如将较大样品进行压片或加入粘合剂一起压片，也可用偏硼酸锂熔融加工至片状，有时也将颗粒状样品包埋入环氧树酯中，然后切割用于微区分析。

激光熔融技术已与 ICP，DCP，MIP，火花及 FANES 等系统联用，从熔融的样品中进行多元素的发射光谱检测。

激光熔融技术也可作为火焰和石墨炉原子吸收法中的固体进样手段进行定量的单元素检测。一般商品化的 AAS 仪都可以和固体激光器相连接。

激光熔融技术也用于原子荧光分析中，能得到 10^{-13}g 的绝对检出限(Kwong 和 Measures，1979)。但 AFS 系统中产生的杂散光会给分析测试带来一些问题。

激光熔融作为原子光谱分析法中固体进样的有力工具，已成功地进行了如岩石、陶瓷、高纯金属、氧化物、颜料、合金、塑料、生物组织及其它一些固体样品的分析。一些综述性文章、参考文献及其它相关资料的目录可在 Dittrick 和 Wennrick(1990)的文章中查阅到。

6.5.3 气体

与以液体及固体形式导入样品的方法相比，将样品以气态形式导入至原子化器中在分析上有很大的优势。其样品传输效率(接近 100%)比气动雾化进样方式的传输效率(2%—15%)要高得多，而且样品很均匀(Nakahara，1990)。

6.5.3.1 氢化物发生/冷蒸气进样

氢化物发生技术和汞冷蒸气技术是气相样品导入法中最常用的技术。氢化物发生技术适用于 As、Bi、Ge、Pb、Sb、Se、Sn、Te 等元素。用酸和还原剂如硼氢化钠处理样品，在适当条件下产生这些元素的易挥发性氢化物，然后将易挥发性的氢化物导入至原子化池中。

汞的冷蒸气技术也是用酸和还原剂处理样品，形成汞元素的蒸气，再导入原子化池中。此类手动及自动的商品化设备均可以从一些主要的原子光谱仪制造厂家购买到。自动的流动注射氢化物发生器及汞冷蒸气分析系统也可以购买到(6.5.4)。

• p. 475 •

6.5.3.2　电热蒸发进样

不论是改进的商用石墨炉原子化器中的电热蒸发系统，还是用于研究工作的电热蒸发系统，都能有效地将溶液及固体样品蒸发至气态，然后导入到 ICP，DCP，MIP 或其它原子化池中。电热蒸发技术的优点在于样品的蒸发步骤与样品的原子化或激发步骤是分开的，可分别独立地对此两过程进行优化，以达到最佳分析测试效果。Ng 和 Caruso(1990)已经对电热蒸发作为样品导入技术进行了评论。

6.5.3.3　其它气体进样

气相色谱(GC)与原子光谱联用技术可以进行某些特定元素离子的分析，注入原子化器中的样品是以气态方式注入的。GC 已成功地与 AAS、AES 及 AFS 等系统联用。此联用系统的优点是具有检测气相色谱柱馏出液中特定元素离子(特别是一些有机金属化合物离子)及元素分子衍生物碎片的能力。而且气态方式传输样品的传输效率非常高。

6.5.4　流动注射分析

流动注射技术(FIA)是一种自动的、连续的分析方法。在此方法中，试样带(一小份样品)被注入到连续的流动载流中，载流中含有一些相关的化学试剂并与样品发生化学反应，当被分析物元素或反应产物流过检测器时，就产生一个被检测到的脉冲信号(Ruzicka 和 Hansen，1975；Tyson，1985)。

FIA 系统中一般包括四部分：产生稳定液流的蠕动泵；准确、重现注入样品的取样阀；连接泵管、反应器等的复式接头；一些特定反应器和流动态检测器。在流动注射原子光谱技术中，AAS、AFS 及 ICP 光谱仪是作为检测器在发挥作用。

Tyson(1985)和 Valcarcel(1990)回顾了用于原子光谱法中的 FIA 技术。Burguera(1988)编写了关于此方面内容的专题文章。FIA 技术在原子光谱法中所起到的作用包括：在线自动样品稀释，自动汞冷蒸气/氢化物发生，在线基体匹配及对于电热 AAS 法的在线样品预富集及萃取等(Fang 和 Welz，1989)。流动注射技术可以处理富含固体溶解物的样品(Mindel 和 Karlberg，1981)，而且允许使用有机溶剂，而在一般的原子光谱法中要避免使用有机溶剂，因为有机溶剂会使 AAS 中的火焰熄灭(Tyson，1984)。

• p. 476 •

FIA 技术在火焰 AAS 法中的优势在于它可自动进行样品的前处理及预富集、样品稀释和标准溶液加入制备等操作。在火焰 AAS 中它只需要用比常规分析体积小得多的样品(体积<200μl)，但 FIA-AAS 法的灵敏度一般比较低，精度也不如常规雾化法所测得的结果好(Tyson，1985)。

现代化的 AAS 仪都装备有能够处理 FIA 产生的类似于石墨炉产生的脉冲信号的电子线路，一些商品化的 FIA 系统，如 Perkin-Elmer 公司产的 FIAS-200 型等产品很容易购

买到。

6.6 原子光谱法表征材料性质应用实践

用原子光谱法来表征材料的特性，简单的说，可以确定样品中存在的特定元素(即定性分析)。进一步讲，可用该技术测定每一种金属及准金属元素的准确浓度(即定量分析)。在应用原子光谱法的过程中，要充分认识到该分析技术只能提供样品中有关元素组成方面的信息。一般来说，不能直接提供关于氧化状态、化学形式、原子结构等方面的信息。虽然这些方面的信息可能利用一些特殊的原子光谱联用技术如 GC-AAS，离子色谱-ICP-AES 等获得。还要注意到，一般情况下，原子光谱法不能测定非金属元素。

表征材料的特性是一个系统的过程。它包括收集样品带至实验室、再取样、样品前处理、数据接收及采集、数据处理、计算等步骤。在此章节中，不可能详述所有这些方面的内容，只能着重阐述分析实践过程中起决定作用的一些原则性问题，来指导分析测定工作的实践。进行材料表征工作的第一步通常是与分析工作者讨论所要解决的问题，提供有关样品来源、大致化学组成、稳定性、化学反应活性等方面的信息。帮助分析工作者选择合适的样品制备及分析测试技术，这些有助于减少分析测试所用的时间及原材料消耗，为得到准确度好、精密度高的分析测定结果创造条件。

6.6.1 样品的收集、储存及预处理

分析样品的收集、储存及预处理过程是非常重要的，在该过程中要保证被分析样品的性质能够代表原始物质的特性，否则，其后的分析过程就是失败的，徒劳无功的。从表 6-1 中可看到，原子光谱技术的检出限一般都低于 ppm 量级水平，所以在样品收集及处理过程中要尽量避免由于沉淀、吸收、挥发等造成的被分析物损失，避免外部因素所带来的污染及由于蒸发等物理过程造成的被分析物浓度变化。

• p. 477 •

带入到实验室中的样品一定要能反应原始物质的性质。也就是说，实验室中的样品要表现出原始物质中被分析物的实际含量及其分布。统计学的应用在决定如何从大量原始物质中采取样品时起到重要作用。Gy(1979)研究了颗粒样品的取样方法。其它的一些取样方法可在一些分析化学教科书、特定的取样文献及一些专业机构所编辑的取样导则中找到。这些机构如环境保护组织、美国材料测试学会(ASTM)等。Lafleur(1976)编辑的 NBS(现称 NIST)出版物中有两卷也涉及到了取样及样品处理等内容。Woodget 和 Copper (1987)编辑了有关基本取样技术方面的教科书。一些特殊样品的特殊收集及处理过程可在一些特殊的文献中查阅到，如 Van Loon 和 Barefoot(1991)讨论了贵金属元素分析的取样方法，其中包括特殊取样过程、误差来源等项内容。

固体样品一般都是非均匀的，这就给取样带来了很大困难。在取样过程中应避免由于样品颗粒尺寸不同所造成的被分析物的偏析作用。实践中较常用的取金属及合金样品的方法是先进行熔炼以减少样品的不均匀性，然后在熔炼后的样品中取样。大块金属样品取样时一般要用到钻、切割、切屑等工序。大的固体样品或样品间粒度差异很大时，如泥沙样品等，要通过粉碎、研磨、筛分等工序使样品至均匀后，然后再取样。在钻、粉碎等机械过程

中可能造成样品的污染。Van Loon 和 Barefoot(1991)的工作结果表明一些塑性很好的金属元素如金等可能在磨碎过程中粘附于设备磨料表面上而从样品中丢失。

单纯的液体及气体样品一般是均匀的，但对混合物来说，也可能由于密度的不同而产生分界层。液体混合物中的 Laminar 流也会导致样品不均匀。

盛装样品的容器可能是测定误差的重要来源之一。大多数的固体样品如合金、聚合物、玻璃、陶瓷等可直接置于洁净的玻璃或塑料容器中。一些见光易分解、潮解、光敏感的样品可置于棕色瓶、干燥氮气氛或干燥器中。一些生物组织等固体样品需冷冻或当样品不能马上进行分析时应冷冻干燥保存。

液体样品，特别是某些微量元素的溶液，很容易被容器所污染。一般不能用玻璃器皿盛装微量元素样品溶液，因为用玻璃器皿时可能使某些微量元素被器皿壁吸附而损失，或某些元素如钠等从玻璃上溶入样品溶液造成样品被污染等问题。一些高密度的聚乙烯、聚丙烯和 Teflon 等塑料瓶或其它同类器皿在进行清洗至洁净后，适用于收集和储存溶液样品。所用盛装样品的各类瓶(及盖)应先用酸洗，然后再用去离子水漂洗洁净才能使用。Moody 和 Lindstrom(1977 年)介绍了一种器皿清洗方法。特别是对于新使用的器皿，更应注意要严格清洗，清洗后的容器要先干燥，然后在无灰尘环境中保存备用。

稀的样品溶液(微量元素浓度$<$100ppm)在收集到后应马上用高纯 HNO_3 酸化至 pH$<$2。如果样品中要分析银元素，应用棕色瓶再收集一份同样样品。在测定金元素时也需要采取一些特殊的保护措施(Van Loon 和 Barefoot，1991)。自然水样品在收集和储存时要预先过滤。

• p. 478 •

如果能提供一些经清洗的、洁净的器皿给分析工作者使用，这对他们来说无疑是很有益处的。为适应此需求，有很多商家已能提供这种经过清洗的各类容器。

带到实验室中样品的量要足够大，以供在必要时进行重复测定的需要。分析工作者在对样品进行再细分的过程中也要保证细分样品能够充分体现原始样品的性质。将样品进行均匀化及干燥过程中也不能改变样品的原始组成。一般来说，固体样品在细分前要干燥至恒重。金属及合金样品在称重前应先清洗，除去切削时的冷却液。

在分取液体样品进行分析前要充分混匀，如果样品已明显分成两相或更多的相，应对每一相进行独立的分析测试。储存液体样品的瓶盖要拧紧，以减小液体样品的损失。

在对样品进行一些物理操作过程中，要注意防止对样品的污染。样品容器盖要尽量拧紧，防止大气对样品的污染。取固体样品时要戴无滑石粉的手套或用塑料镊子夹取。分析工作者及样品收集人员要注意洗手液、化妆品及其它一些卫生用品中含有的大量金属元素，这可能是污染物的重要来源之一。

6.6.2 样品制备

如前面章节中讨论的那样，一些原子光谱技术可直接进行固体样品的分析。但对固体样品进行直接分析时，必须经过一些特殊处理，如研磨成细粉末、加工成一定形状或磨成一个平面等等。进行这些操作时要注意避免使被分析元素受到污染或在处理过程中受损失。

稀的水溶液可以得到最高准确度、最高精度的分析结果。虽然有一些样品是水溶性的，只要溶解在水中即可进行分析。但大多数样品都需要经过一些化学处理，将样品变为

水溶性的。有关微量元素分析方面的样品分解技术及相关知识可从一些分析测试文献中查阅到，一些作者(Bock，1979)还编辑了有关样品分解技术的综合性总结。

下面对样品分解技术作一简要叙述，有关内容在定量分析、样品制备与前处理的教科书及分析化学文献中有详细论述。

6.6.2.1　无机样品

一般的无机固体样品可用高浓度的热无机酸溶解并转化成一定的盐类，也可用合适的盐类，如碳酸钠或硼酸锂等进行熔融分解。在进行微量杂质元素的分析时用于溶解样品的酸必须是高纯度的酸。有很多供应商可提供这类高纯酸，这些酸一般都包装于 Teflon 瓶中，并提供了分析保证。NIST 的高纯亚沸蒸馏酸也可以应用。

· p. 479 ·

硝酸和盐酸是进行原子光谱分析时最常用的酸。如果在石墨炉原子吸收法中，不注意石墨炉升温程序的优化，盐酸可能导致某些元素的易挥发性氯化物损失。氧化硅基体的样品或一些难熔金属钨、铌等及合金样品的溶解要用氢氟酸。当使用氢氟酸时，一定要注意到挥发性氟化物(SiF_4、BF_3)的损失及稀土和碱土金属的氟化物沉淀对分析测试的影响。必要时也可用硫酸来溶解样品，但从微量元素分析的观点出发，其纯度一般不如硝酸和盐酸高。而且易与一些重要的被分析元素如 Pb、Ba 等形成不溶物，不能进行或影响这些元素的分析测定。显而易见，当样品溶液中含有硫酸时，不能进行样品中硫的测定。高氯酸、磷酸、氟硼酸及双氧水等也常用于溶解无机样品。某些样品常用一些混合酸才能很好地溶解，如我们熟知的例子是用一定比例的盐酸、硝酸混合物(王水)溶解铂族金属及黄金。

用碱性或氧化性化合物在高温下进行熔融是将耐火材料、矿石、矿物等样品进行分解的有效方法。在此方法中，熔剂也必须是高纯的，不能含有被分析物元素(一般锂、钠、钾盐常在熔融法中作熔剂)。而且熔融所用的坩埚也要保证不能污染样品。一般用熔融法制得的样品溶液中常含有高浓度的盐分，所以要选用合适的雾化器。在进行准确分析时最好用基体匹配法来消除其对分析测试的影响(如 6.6.4.3 中所述)。

无机溶液有时也需要溶解过程，将被分析物转化成相同的化学组成或氧化状态。如在汞冷蒸气发生技术及氢化物发生技术中就需要此类样品处理过程。

6.6.2.2　有机样品

有机样品，如生物组织和聚合物等，在进行原子光谱法分析时，一般的制样方法是利用高温或热的高浓度无机酸消解除去有机基体。在加热炉中高温下进行的有机样品分解过程称为灰化或*干燥灰化*。而用无机酸消解样品的过程称为*湿法灰化*。干燥灰化一般在马福炉中进行，随着炉内温度慢慢从室温升至 600－800℃，有时也利用低温活性*氧等离子体灰化*，使有机材料被燃烧而挥发掉。剩余的无机物被溶于去离子水或稀酸中，即可用于分析测试。易挥发性元素的损失有可能造成测试结果不准确。

湿法灰化一般是利用热的氧化性酸(硝酸、高氯酸、磷酸)的混合物将有机基体转化成二氧化碳和水，同时使无机残留物溶于酸中。一般来说，硝酸和高氯酸可以氧化大多数有机物。但在操作过程中要特别注意避免由高氯酸引起的爆炸事故。最好先用硝酸加热消解易氧化的有机基体部分，然后再冷却加入高氯酸。高氯酸消解过程应在特殊的通风橱中

进行(见 6.6.3)。硫酸和过氧化氢混合物也是一种高效的消解试剂,特别是对一些样品中锑元素的测定更为有效。因为高氯酸可使易挥发性元素锑挥发而影响测定结果。

· p. 480 ·

在某些情况下,有机固体或液体样品可直接溶于一些有机溶剂中,如二甲苯或 4-甲基-2-戊酮(也称为甲基异丁基酮或 MIBK)。然后可直接进行分析测定,而不需要更进一步的样品处理制备。例如机油中的金属离子就可用煤油或二甲苯将油溶解后,直接进行原子发射光谱分析。也可用有机溶剂从水相基体中萃取浓缩金属离子化合物,如铅与 EDTA 形成的化合物就可被萃取至 MIBK 中,然后用原子吸收法进行测定。

有机样品的消解或灰化过程可在多种容器中进行。如各种材料的烧瓶、烧杯、蒸发皿及坩埚等,器皿材料的选择依据分析测试的需要。塑料器皿(聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、Teflon,Nalgene 等材料制造)一般耐氢氟酸腐蚀。测定低浓度钠时,通常也用塑料器皿(玻璃中含有大量的钠)。塑料器皿一般只用于低温溶样,虽然特制的带有石墨底的 Nalgene 烧杯可直接在电热板上加热至 260℃,但在高温下不适用塑料器皿。一般实验室中所用的玻璃器皿都是用硼硅玻璃(Pyrex)制造的,所以在测硼时不宜用此类器皿。而石英或耐热、耐腐蚀玻璃中均不含硼,可以选用。如果测定样品中低含量钠时,也可以选用石英器皿。石英、Vycor,Pyrex 等玻璃类容器都不耐氢氟酸腐蚀。铂、镍、锆、瓷、玻璃坩埚等可用于熔融法制样,坩埚材料依据所测定样品种类、被测元素及所用助熔剂来加以选择。

6.6.2.3 微波消解

湿法酸介质消解过程一般是在敞开容器中于电热盘或火焰上进行的,比较容易受到污染。一些易挥发性元素如 As、Hg、Sn、Se、B 等也可能在消解过程中挥发损失掉。有的消解反应甚至需要加热几个小时才能完成。为了提高消解速度或减少易挥发元素的损失,有时要在高温、高压的条件下进行消解反应。一些密闭容器如 Carius 封闭石英管、Teflon 内胆钢消解罐(Parr 仪器公司)等都可用于消解反应。在烘箱或马福炉中加热条件下,这些密闭系统的消解反应所需时间很长,有时还比较危险,如 Carius 管可能发生意想不到的爆炸。

· p. 481 ·

1975 年 Koirtyohann 和 Abu-Samra 等首先提出用微波能量加热来进行消解反应。十多年中人们对用家用微波炉和开口烧杯或密闭塑料瓶加热消解样品一直存在好奇的心理。1984 年开始,为实验室用的商品微波炉的发展鼓舞人们又对微波处理样品技术产生了极大的兴趣(Kingston 和 Jassie,1988)。使得微波消解技术迅速应用于各类样品的消解、制备。微波消解技术使以前需要几小时才能完成的消解反应在 3—5min 内即可完成。同时,带有安全阀的 Teflon 容器可防止由于压力过高而产生的爆炸事故。研究结果表明,微波消解技术可以使如泥沙、岩石、生物组织等样品在几分钟内完全消解,而且易挥发性元素不损失,大大降低空白值(Kingston 和 Jassie,1988;Skelly 和 DiStefano,1988)。微波消解技术的优势不仅在于它能改进测试结果的准确度和大幅度缩短样品制备时间,而且它还易于使消解过程自动化,以适应大量样品的快速处理。1988 年 Kingston 和 Jassie 在其文章中论述了微波消解技术的技术原理、应用及安全防范措施等内容。此外,微波加热技术还用于样品干燥、湿度测定及样品灰化等方面。CEM 公司还制造出了适用于其微波消解

系统的微波马福炉。目前，世界范围内已建立了很多用于原子光谱分析法的微波消解制样方法，并已成功地应用到日常分析测试实践中。

6.6.3 实验室

一般来讲，用原子光谱法进行微量元素测定时，样品的制备及分析过程都应在特殊设计的、洁净的实验室中进行(Moody，1982；Skelly 和 DiStefano，1988)。在此类实验室中，所有循环的空气都应经过高效滤膜的过滤，没有或有很小暴露的各类金属表面。但是大多数的原子光谱实验室都是设置于一般的实验室中间，为了保证测试结果的准确性，日常环境卫生及内务整理是必须的。在实验操作中，一些特殊的因素也要充分考虑到，如研磨或筛分样品的操作不能在分析测试实验室中进行。

大多数样品的消解或浸取一般都要用到腐蚀性或挥发性的化学试剂，所以实验室内必须要装配有通风橱。如果需要用高氯酸来消解样品，就需要特殊的通风橱，它要有独立的通风系统，选择合适的通风材料，保证其与高氯酸蒸气接触时不产生易爆炸的高氯酸化物，还要配备水淋洗系统，以去除冷凝下的高氯酸。

实验室中应有高纯水(去离子水)来源。包括有离子交换柱、活性碳吸附柱及滤膜等几部分装置的商用试剂级纯化水系统，可以用来制备无微量元素、无有机物、无菌的去离子水。

实验室的装备依据其所分析样品的种类而定。但作为分析测定实验室必须装备至少一个或多个以下基本设备：分析天平、研磨机、烘箱、马福炉或其它灰化系统、蒸汽浴、电热盘、pH 计、超声波清洗机、干燥灯、微波消解样品系统、自动熔融机等。

不同体积的塑料及玻璃容量瓶，分取样品及标准溶液用的不同体积大小的移液管和微量移液管也是分析实验室中必备不可缺少的。

6.6.4 校准

• p. 482 •

大多数的原子光谱法都是相对的方法。相对方法都需要已知浓度的外标来进行校准以获得定量分析测试结果。原子光谱法的校准是通过测定已知浓度的标准物质的信号，建立被测物浓度与测定信号间的数学关系(即工作曲线)。实际工作中工作曲线可以通过绘图纸作图或公式拟合的方法得到。将工作曲线及被测样品的响应信号值进行比较、计算，即可确定被测样品的浓度。定量分析测试工作最好在工作曲线中的直线曲域内进行，这样可得到最好的测试结果。

6.6.4.1 标准物

标准物质一般由高纯元素或已知被分析物含量的化合物制备而成，通常溶解在酸和去离子水中。仪器分析用的标准物质溶液浓度一般较低，通常小于 100ppm。这种稀溶液在长时间内是不稳定的，最好每天在使用前重新配制。被分析物浓度为 1000ppm 或更大的标准溶液称为储备液，这种溶液在密封瓶中，适当酸度下，长时间内会很稳定，不易发生变化。储备液应该每年更换一次。大多数元素的水溶液储备液可从众多的供应商手中买到，这种溶液一般是稳定可靠的，但要定期检查其稳定性、考察其成分及性质是否随时间

发生变化。

有一些标准物是由盐类而不是用纯金属制备而成的。如果不知道其确切的组成成分，那么在应用中可能会遇到一些意想不到的问题或产生一些干扰。例如由硅的氟化物盐类制备而成的硅标准物质会腐蚀玻璃，导致玻璃中硅溶出，使稀溶液中硅的实际浓度升高。同样，商品的钨标准溶液按要求应保存在 pH 为 12 的碱性溶液中，它也能导致玻璃器皿腐蚀；同时在使用混合标准溶液或标准加入法时，会使一些非碱溶性元素产生沉淀(如 6.6.4.3 中所述)。NIST 已研制出许多元素的浓度为 10 000ppm 的标准物质储备液，它们既可做标准(SRM)储备液，也可用来标定其它一些商品标准物质。用于有机溶剂中以制备工作曲线的油中金属元素的标准储备液除可从 NIST 购买到外，还可从 Conostan 公司得到。

高纯金属及有机金属化合物也可从许多商家购买到，并用于配制标准溶液。

NIST 的标准物质办公室生产了大量多种多样的、具有准确量值的标准物质。它可以作为标准物质应用于新分析方法的建立及分析过程中质量控制等多方面。这些标准物质也可用于原子光谱分析过程中测定被测物的回收率、测定结果准确度、精密度及干扰情况的考查等。这些标准物质包括水、合金、矿石、水泥、生物组织、泥沙、油等多种。

所有在溶样过程中使用的各种试剂都要同样加到标准物质溶液中。在测定过程中，首先测定由试剂及溶剂所产生的空白值信号，然后将此信号从标准物质及样品的测定信号中扣除，校正由非被测物产生的信号对测定结果的影响。

• p. 483 •

分析测定结果的准确度不可能优于已知浓度标准物质的准确度，所以分析测定过程中必须确定标准物质的纯度和稳定性(Ingle 和 Crouch，1988)。如果能准确确定标准物质中被分析物的化学状态，那是最理想的了。

6.6.4.2 准确度和精密度

*准确度*是指分析测试结果与真值间的接近程度；精密度是指多次重复测定结果间的重现性。精密度也可以表示大量样品间的变异性(均匀性)。如果把它们比做射击，准确度表示击中靶心，精密度表示一簇击中靶心附近的枪眼。一组分析数据可能是精密度好，但准确度却较差(像击中靶子右上角的一簇枪眼)，但很少有精密度差、准确度却很好的分析结果。大量很分散的数据取平均值后得一准确分析结果的机会是很小的。当然，理想的测试数据应是准确度好、精密度又高的数据。

系统误差(可测)和*偶然误差*(不可测)都影响测定结果的准确度。系统误差使测定结果以一定的量或百分数偏高或偏低。理论上，当引起系统误差的原因是已知时，系统误差可以用一定的方法加以校正。偶然误差是由测定过程中的一些不可控制的波动因素引起的，它使测定结果围绕真值上下波动，而不像系统误差那样或者是正效应，或者是负效应。偶然误差可以通过控制波动因素的方法加以减小(如用空调器及调压器来减小温度和电压的波动)。偶然误差也可以通过增加测定次数的方法加以减小。

分析结果的准确度及精度可用数学统计的方法加以评价。一些基本概念如标准偏差、正态分布、假设检验、置信区间、误差传递等都可用来对用原子光谱法测定所得到的数据进行统计处理。详细的实例可在有关概率、统计学等方面的基本教科书及分析化学用特殊

教科书中查阅到。

检出限（DL，有时也称作LOD）定义为在一定置信水平下，样品中能够被检出的被分析物的最小浓度（Ingle 和 Crouch，1988）。在实际应用当中，检出限即某一测定信号 S 所对应的浓度值。S 等于置信系数 k 乘以空白测定信号的标准偏差 s_{bk}。如果工作曲线在接近检出限附近呈良好的线性，直线斜率为 m，则 DL 可按下列公式直接计算得出（Ingle 和 Crouch，1988）：

$$\mathrm{DL} = \frac{k \cdot s_{bk}}{m} \tag{6-3}$$

系数 k 通常选为2，相应于95%的置信度。若 k 选为3时，则对应于99%的置信度。测定检出限时，用标准物质绘制工作曲线，从曲线中得到其斜率 m 值，重复一定次数测定空白溶液，计算出空白信号的标准偏差 s_{bk}，计算即可得到检出限。对于一些仪器制造厂商，他们报道的仪器检出限是用纯物质的水溶液，并且在仪器的最佳化条件下得到的。所以日常分析中的实际检出限一般都高于此检出限。

• p. 484 •

相对量即定量极限（LOQ）是在特定精密度下能够测定的被分析物的最低浓度，通常LOQ值由公式 $S=10s_{bk}$ 计算出。

6.6.4.3 误差

对于准确的测定，由标准物质所建立起的工作曲线对于样品的测定必须是有效的。也就是说，同样浓度的标准物质和样品必须产生相同的分析信号。如果这个假设不成立，说明测定过程中产生了误差。误差按其产生原因可分为系统误差和偶然误差两类。系统误差使测定值高于或低于真值，而与测定次数无关。偶然误差是由实验过程中的某些波动因素引起的，它使测定数据围绕某一平均值上下变化。如果在测定过程中不存在系统误差，一般来说，多次测定结果的平均值即可认为是真实值。在分析测定过程中，系统误差影响测定结果的准确度，而偶然误差既影响测定结果的准确度，又影响测定结果的精密度。

当样品及标准物质的化学组成不相同时，可能会产生基体干扰或误差。例如用ICP发射光谱法进行定量分析时，要求样品及标准物质有相同的提升量，如果样品溶液中的酸度与标准溶液中的酸度有很大差别，那么溶液粘度的差异可能导致提升量不同，从而产生测定误差。与稀的标准物质溶液相比，当光束通过含有较高浓度盐分的样品溶液时，由于光的散射会产生错误的高吸光度，大量的非分析物粒子（也可称为附随物质或基体）可能通过改变样品的总体性质或与被分析物粒子发生反应等影响原子化效率，从而增加或抑制被分析物的信号。以火焰AAS法测定钠为例，在溶液中加入铯元素，通过改变样品溶液性质、增加火焰中电子密度的方法来增强钠的信号。由于在火焰中钠很容易离子化，所以其基态原子数减少，导致钠原子的特征吸收减小和工作曲线的弯曲。加入大浓度更易电离的铯元素，增加了火焰中的电子密度，抑制了钠的电离，这样就增强了钠的特征吸收并使工作曲线线性良好。一个被人们所熟知的在AAS法中产生严重化学干扰的例子是在含有大量磷的样品中测定钙，如生物组织或日常代谢物样品等。磷酸钙在化学火焰中的原子化效率不如硝酸钙的原子化效率高，而大多数的钙标准物质都是以硝酸钙形式存在的。由于相同浓度的钙不能产生相同数目的基态钙原子，钙的响应信号就不同，所以使样品中

钙的测定结果偏低。向样品中加入大量的镧元素，使之与磷酸根作用生成镧的盐类，即可克服此类干扰。

火焰、石墨炉原子吸收法受化学干扰的影响比ICP、DCP发射光谱法要严重。因为在等离子体中温度很高，大大提高了样品的原子化效率。但也应注意到，等离子体发射光谱法并不是完全不受基体效应的影响，这在建立分析方法时应充分考虑到。

· p. 485 ·

由于非分析物粒谱线对分析物的重叠使得发射光谱技术中光谱的干扰比在原子吸收法中的干扰更为严重。在AES法中，光谱干扰所造成的误差通常通过选择无干扰的谱线进行分析或用经验校正因子等办法来加以避免或消除。在AAS法中，直接的谱线干扰比较少。比较有代表性的例子是Fe在Se196.1nm处的共振吸收线，它给一些生物及环境样品的分析带来了困难。

基体干扰可以用适当的样品制备技术和仪器设备手段来减小或加以校正。也可以利用离子交换、溶剂萃取、沉淀等技术将被分析物从大量基体中分离出来或将干扰物质分离去除掉。稀释样品可以减小基体干扰。在基体匹配法中，样品空白及标准物质溶液的基体都被人为地配制成与样品中的基体相一致，这可以有效地消除基体干扰。当样品中的主要成分为已知，且有高纯基体材料可使用时，就可以考虑用基体匹配法来克服基体效应。如在进行镍基合金中杂质元素的测定时，就可用高纯金属镍做为匹配的基体得到测定用的标准工作曲线。

内标的应用可以用来校正一些偶然误差和系统误差。内标是另外一种元素，它在样品中并不含有，是后来加入到所有样品、标准物质及样品空白中去的。在内标法中，工作曲线表示的是被分析物浓度与分析元素和内标元素分析信号比率之间的关系。所以利用此技术可以补偿仪器的漂移、测定过程中偶然波动及某些测定信号的增强或抑制作用。但内标法并不能补偿光谱干扰。

当样品基体很复杂，不能利用基体匹配法时，可以考虑用标准加入法来校正基体效应。在此方法中，取一定量的样品溶液，分成不同等分，在每一等分中加入不同的已知量的被分析物标准溶液。首先测定原始样品中被分析物的分析信号，然后再测定加入标准物质后的样品溶液的分析信号。得到标准物质加入量与分析信号间的关系图。图中x轴的截矩的绝对值即为样品中被分析物的浓度。标准加入法不能校正背景及光谱干扰。用此方法可以确定基体干扰是否存在，如果标准加入法的工作曲线与常规的工作曲线的斜率间存在差别，那么即可断定被分析物在样品制备过程中没有完全回收或存在基体干扰。

6.6.5 引用表征材料特性的原子光谱法及其它元素分析技术

· p. 486 ·

原子光谱法能够测定不同种类样品中的金属及准金属元素。对于大多数元素来说，检出限可达到亚ppm量级(表6-1)。对于固体样品分析，利用如直流电弧发射光谱法可得到较好的定量及半定量数据。对于液体样品，ICP、DCP、AAS、AFS等分析技术都能提供非常好的定量数据。用其它一些仪器分析技术也可以获得有关样品元素组成方面的信息。这些技术包括X-射线荧光光谱(XRF)、中子活化分析(NAA)、等离子体质谱(ICPMS、GDMS)及火花源质谱(SSMS)等。在进行材料的表征时，可根据以下几点来选择合适的分

析技术：材料的化学性质；被分析物的浓度范围；所能得到或利用的标准物质；结果要求的准确度及精度；所能利用的仪器设备等几个方面。

XRF 法是对固体及液体样品进行快速、定性分析的好方法。它能测定一些原子光谱法不能测定的非金属元素如卤素等。检测的线性范围较宽，对大多数元素检测限在 10—100ppm 量级。用 XRF 技术进行定量分析时，一般都需要标准物质。制备均匀的固体标准样品是一个费时、困难的过程，而且难于避免污染。在分析某一未知样品时，最好的办法是用 XRF 法首先扫描样品，确定样品中含有哪些元素，而且哪些是主量元素，哪些是微量及痕量元素，然后再用原子光谱法定量测定每个元素。

中子活化分析技术(NAA)可以进行多种固体样品的定量分析。对于大多数元素，其检出限一般在亚 ppm 到亚 ppb 量级之间。有一些样品中因为含有较强的中子吸收体而不适于用 NAA 法进行分析，如一些含有高浓度硼、钴的样品，就不能用 NAA 法进行分析。NAA 法可以检测大多数金属及非金属元素。对于稀土元素也有很好的检测灵敏度。由于光谱线重叠及较低的灵敏度，很难用原子光谱法测定稀土元素。XRF 和 NAA 技术都是非破坏性的分析技术，因此如有必要，样品可以完全回收并用于别的分析。

在近十年中，随着商品化 ICPMS 仪及 GDMS 仪的出现，等离子体质谱法正在成为一种普遍的分析技术，其检出限一般在 ppt 量级。GDMS 和 SSMS 方法一般适用于固体样品分析。ICP-MS 与 ICP 发射光谱技术一样适用液体样品分析，也可用激光烧蚀取样技术对固体样品进行直接分析。与其它一些固体样品分析技术一样，用它可以很容易获得样品的定性及半定量分析数据，但无与样品基体很相近的标准物质，很难获得准确的定量分析数据。复杂的样品基体可能产生一些质谱峰重叠，影响定量分析测定。特别是对于一些低分辨率的质谱仪器，此影响尤为严重。在 ICPMS 中氩离子及一些氩复合离子可能严重干扰被分析物离子的测定，如 Ar^+ 干扰钙元素的主量同位素测定就是较有代表性的例子。

原子光谱技术在很多方面已替代了一些费时的、经典的元素分析技术(如重量法、容量法、比色法等)。同时它能够分析一些用经典分析方法不能分析的特殊样品，如小量复杂样品中的微量杂质元素。在现代材料科学研究中，原子光谱技术已成为有力的工具之一。

6.6.6 原子光谱文献及专业性学会

• p. 487 •

在很多的文献中都可以看到有关用一些原子光谱特定方法测定各类基体样品中不同元素的报道。这些文献刊登在包括一些分析化学方面的期刊杂志上。如 Analytical Chemistry，Analytica Chimica Acta，The Analyst 等。还有一些主要侧重于光谱学及光谱技术方面的杂志及出版物，如由 Massachusetts 大学 R. M. Barnes 教授主编的 ICP Information Newsletter 就是一个对光谱工作者很有益处的信息来源及参考文献；Spectrochimica Acta，Part B 及 Journal of Analytical Atomic Spectroscopy 和 Spectroscopy Magazine 等杂志中除了刊登一些原子光谱分析方法外，还刊登大量光谱工作者感兴趣的研究报告及理论性文章；Applied Spectroscopy 是美国应用光谱学会(SAS)编辑的期刊，应用光谱学会是一个光谱工作者的专业性学会，每位会员都订阅这本杂志，其它与原子光谱及研究材料性质学科有关的学会有美国化学会(ACS)、美国材料检验学会(ASTM)等。在其它国家也有类似的专业性学会。

其它一些有关陶瓷、聚合物、金属材料等的期刊、杂志也是材料分析技术信息的重要来源。

6.7 致 谢

E. M. Skelly Frame 特别感谢 Ramon Barnes 教授、Gary Hieftje 教授、Roy Koirtyohann 教授、Thomas O'Haver 教授、James Robinson 教授、James Winefordner 教授及 Perkin-Elmer 公司的 Frank Fernandez 博士、Baird 公司的 Don Demers 博士、Jobin-Yvon 仪器公司的 Marc Nouri 等人在 Peter Keliher 博士不幸去世后，对于本章写作工作的顺利完成给予的大力协助。

6.8 参考文献

Abdellah, M. H., Coulombe, S., Mermet, J. M., Hubert, J. (1982), *Spectrochim. Acta 37B*, 583.

Abu-Samra, A., Morris, J. S., Koirtyohann, S. R. (1975), *Anal. Chem. 47*, 1475.

Alkemade, C. T. J., Milatz, J. W. M. (1955), *J. Opt. Soc. Am. 45*, 583.

Bock, R. (1979) *A Handbook of Decomposition Methods In Analytical Chemistry* (translated by I. L. Marr). London: International Textbook Company Limited.

Barnes, R. B., Richardson, D., Berry, J. W., Hood, R. L. (1945). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17*, 605.

Blakley, C. R., Vestal, M. L. (1983), *Anal. Chem. 55*, 750.

Bradshaw, D., Slavin, W. (1989), *Spectrochim. Acta 44B*, 1245.

Brech, F., Cross, L. (1962). *Appl. Spectrosc. 16*, 59.

Bunsen, R., Kirchoff, G. (1860), *Ann. der Physik 110*, 160.

Burguera, J. L. (1988), *Flow Injection Atomic Spectroscopy*. New York: Marcel Dekker, Inc.

Carnrick, G. R., Slavin, W. (1989), *Am. Lab (Feb.)* 90.

Carnrick, G. R., Daley, G., Fotinopoulos, A. (1989), *At. Spectrosc. 10*, 170.

Caruso, J. A., Wolnik, K., Fricke, F. L. (1987), in: *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*: Montaser, A., Golightly, G. W. (Eds.). New York: VCH Publishers, Inc.

Champion, P., Pellet, H., Grenier, M. (1873), *C.R. Acad. Sci. Paris 76*, 707.

Cholak, J., Hubbard, D. M. (1944), *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16*, 333.

Chuang, F. S., Winefordner, J. D. (1975), *Appl. Spectrosc. 29*, 412.

Ciurczak, E. W., Miller-Ihli, N. (1991). *Spectroscopy. 6(4)*, 23.

Cresser, M. (1990), in: *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*: Sneddon, J. (Ed.). New York: Elsevier, pp. 13–35.

Delves, H. T. (1970), *Analyst 95*, 431.

Demers, D. (1987), *Am. Lab. (Aug.)*, 30.

Denoyer, E. R., Fredeen, K. J., Hager, J. W. (1991), *Anal. Chem. 63(8)*, 445A.

Denton, M. B., Freelin, J. M., Smith, T. R. (1990), in: *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*: Sneddon, J. (Ed.). New York: Elsevier, pp. 73–106.

Dickinson, G. W., Fassel, V. A. (1969), *Anal. Chem. 41*, 1021.

Dittrich, K., Weinnrich, R. (1990), in: *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*: Sneddon, J. (Ed.). New York: Elsevier.

Ebdon, L., Evans, E. H. (1987), *J. Anal. At. Spectrom. 2*, 317.

Ebdon, L., Lechotycki, A. (1986), *Microchem. J. 34*, 340.

Ebdon, L., Sparkes, S. (1985), *ICP Information Newsletter 10(10)*, 797.

Elgersma, J. W., Maessen, F. J. M. J., Niessen, W. M. A. (1986). *Spectrochim Acta 41B*, 1217.

Elliott, W. G. (1971), *Am. Lab. 3(8)*, 45.

Ells, V. R., Marshall, C. E. (1939), *Soil Sci. Soc. Am. Proc. 4*, 131.

Falk, H., Hoffman, E., Ludke, Ch. (1981), *Spectrochim. Acta 36B*, 767.

Falk, H., Hoffman, E., Ludke, Ch. (1984), *Spectrochim. Acta 39B*, 283.

Fang, Z., Welz, B. (1989), *J. Anal. At. Spectrom. 4*, 543.

Fassel, V. A. (1973), *Electrical Plasma Spectroscopy*, Colloq. Spectrosc. Int. 16th Heidelberg 1971. London: Adam Hilger.

Fraunhofer, J. von (1814), *Denkschriften der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München 5*, pp. 193–226

Goode, S. R., Baughman, K. N. (1984), *Appl. Spectrosc. 38*, 775.

Gouy, A. (1879), *Ann. Chim. Phys. 18*, 5.

Greenfield, S. (1965), *Proc. Soc. Anal. Chem. 2*, 111.

Greenfield, S., Jones, I. L., Berry, C. T. (1964), *Analyst 89*, 713.

Greenfield, S., Smith, P. B., Breeze, A. E., Chilton, N. M. D. (1968), *Anal. Chim. Acta 41*, 385.

Griggs, M. A. (1939), *Science 89*, 134.

Grimm, W. (1968), *Spectrochim Acta 23B*, 7, 443.

Gy, P. M. (1979), *Sampling of Particulate Materials: Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier.

Harnly, J. M., O'Haver, T. C., Golden, B., Wolf, W. R. (1979), *Anal. Chem. 51*, 2007.

Harrison, W. W., Barshick, C. M., Klingler, J. A., Ratliff, P. H., Mei, Y. (1990), *Anal. Chem. 62*, 18, 943A.

Hatch, W. R., Ott, W. V. (1968), *Anal. Chem. 40*, 14, 2085.

Hershey, J. W., Keliher, P. N. (1989), *Appl. Spectrosc. Rev. 25*, 3-4, 213.

Holak, W. (1969), *Anal. Chem. 41*, 1712.

Ingle, J. D., Crouch, S. R. (1988), *Spectrochemical Analysis*. New Jersey: Prentice Hall, Inc.

Janssen, M. J. (1870), *C.R. Acad. Sci. Paris 71*, 626.

Keilshon, J. P., Deutsch, R. D., Hieftje, G. M. (1983), *Appl. Spectrosc. 37*, 101.

Keliher, P. N., Wohlers, C. C. (1974), *Anal. Chem. 46(6)*, 682.

Keliher, P. N., Wohlers, C. C. (1976), *Anal. Chem. 48(1)*, 140.

Keliher, P. N. (1978), in: *Phys. Methods in Modern Chem. Anal. Vol. 1*: Kuwana, J. (Ed.), New York: Academic Press.

Kingston, H. M., Jassie, L. B. (Eds.) (1988), *Introduction to Microwave Sample Preparation*. Washington, D.C.: American Chemical Society.

Kirchoff, G. (1860), *Phil. Mag. 20*, 1.

Kirchoff, G. (1862–1863), *Researches on the Solar Spectrum and the Spectra of the Chemical Elements* (translated by H. E. Roscoe). London: Part 1 (1862), Part 2 (1863).

Koirtyohann, S. R. (1980), *Spectrochim. Acta 35B*,

663.
Kwong, H. S., Measures, R. M. (1979), *Anal. Chem. 51*, 428.
L'vov, B. V. (1961), *Spectrochim. Acta 17*, 761.
Lafleur, P. D. (Ed.) (1976), *Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling and Analysis*, Vols. 1 and 2, NBS Spec. Publ. No. 422. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office.
Lang, R. J. (1962), *J. Acoust. Soc. Am. 34*, 6.
Lockyer, J. N., Roberts, W. C. (1874), *Phil. Trans. 164*, 495.
Lowe, R. M. (1971), *Spectrochim. Acta 26B*, 201.
Lundegardh, H. (1929), *Die Quantitative Spectralanalyse der Elemente*, Part I. Jena: G. Fischer.
Lundegardh, H. (1934), *Die Quantitative Spectralanalyse der Elemente*, Part II. Jena: G. Fischer.
Margoshes, M., Scribner, B. F. (1959), *Spectrochim. Acta 15*, 138.
Massman, H. (1968), *Spectrochim. Acta 23B*, 215.
McCurdy, D. L., Weber, A. E., Huges, S. K., Fry, R. C. (1990), in: *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*: Sneddon, J. (Ed.). New York: Elsevier, pp. 37–72.
McGucken, W. (1969), *Nineteenth Century Spectroscopy*. Baltimore: The Johns Hopkins Press.
Michel, R. G., Irwin, R. (1988), *J. Anal. At. Spectrom. 3(8)*, 1059.
Michel, R. G., Irwin, R. (1990), *J. Anal. At. Spectrom. 5(7)*, 603.
Miller-Ihli, N. (1988), *J. Anal. At. Spectrom. 3*, 73.
Mindel, B. D., Karlberg, B. (1981), *Lab. Pract. 721*.
Moody, J. M., Lindstrom, R. M. (1977), *Anal. Chem. 49*, 2264.
Moody, J. R. (1982), *Anal. Chem. 54*, 1358A.
Muscat, V. I., Vickers, T. J., Andren, A. (1972), *Anal. Chem. 44*, 218.
Nakahara, T. (1990), in: *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*: Sneddon, J. (Ed.). New York: Elsevier, pp. 255–288.
Newton, I. (1704), *Optics or Retreaties of the Refractions, Inflections and Colors of Light*. Revised by Dover Publications, New York, 1952.
Ng, K. C. (1990), in: *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*: Sneddon, J. (Ed.). New York: Elsevier, pp. 147–163.
Ng, K. C., Caruso, J. A. (1990), in: *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*: Sneddon, J. (Ed.). New York: Elsevier, pp. 165–193.
Nichols, E. L., Howes, H. L. (1923a), *Phys. Rev. 22*, 425.
Nichols, E. L., Howes, H. L. (1923b), *Phys. Rev. 23*, 472.
O'Haver, T. C. (1984), *Analyst 109*, 211.
Omenetto, N., Fraser, L. M., Winefordner, J. D. (1973), *Appl. Spectrosc. Rev. 7*, 147.
Pereli, F. R., Jr., Dougherty, J. P., Michel, R. G. (1987), *Anal. Chem. 59*, 1784.
Perkins, L. D., Long, G. L. (1988), *Appl. Spectrosc. 42 (7)*, 1285.
Pettit, W. E., Horlick, G. (1986), *Spectrochim. Acta 41B*, 699.
Pickett, E. E., Koirtyohann, S. R. (1968), *Spectrochim. Acta 23B*, 235.
Ramage, H. (1929), *Nature 123*, 601.
Reed, T. B. (1961 a), *J. Appl. Phys. 32*, 821.
Reed, T. B. (1961 b), *J. App. Phys. 32*, 2534.
Reed, T. B. (1962), *Int. Sci. Technol. 6*, 42.
Robinson, J. W. (1961), *Anal. Chem. Acta 22*, 254.
Robinson, J. W. (1990), *Atomic Spectroscopy*. New York: Marcel Dekker, Inc.
Robinson, J. W., Skelly, E. M. (1981), *Spectrosc. Letters 14(7)*, 519.
Robinson, J. W., Skelly, E. M. (1982), *Spectrosc. Lett. 15(8)*, 631.
Robinson, J. W., Skelly, E. M. (1983 a), *Spectrosc. Lett. 16(1)*, 59.
Robinson, J. W., Skelly, E. M. (1983 b), *Spectrosc. Lett. 16(2)*, 117.
Ruzicka, J., Hansen, E. H. (1975), *Anal. Chem. Acta 78*, 145.
Schrenk, W. G. (1986), *Appl. Spectrosc. 40(1)*, 19.
Schrenk, W. G. (1988), *Appl. Spectrosc. 42(1)*, 4.
Sharp, B. L. (1988), *J. Anal. At. Spectrom. 3*, 613.
Skelly, E. M. (1982), *The Direct Determination and Speciation of Mercury Compounds in Environmental and Biological Samples by Carbon Bed Atomic Absorption Spectroscopy*. Ph.D. Dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana.
Skelly, E. M., DiStefano, F. T. (1988), *Appl. Spectrosc. 42(7)*, 1302.
Slavin, W. (1990), *Spectroscopy 5, 9*, 24.
Slavin, W., Miller-Ihli, N. J., Carnrick, G. R. (1990), *American Lab. 10*, 80.
Smith, S. B., Jr., Hieftje, G. M. (1983), *Appl. Spectrosc. 37*, 419.
Sneddon, J. (1990), *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*. New York: Elsevier.
Sneddon, J., Browner, R. F., Keliher, P. N., Winefordner, J. D., Butcher, D. J., Michel, R. G. (1989), *Prog. Anal. Spectros. 12(4)*, 369.
Swan, W. (1957), *Trans. Roy. Soc. Edinburgh 21*, 411.
Talbot, W. H. F. (1826), *Edinburgh J. Sc. 5*, 77.
Talbot, W. H. F. (1934), *Phil. Mag. 4*, 112.
Tyson, J. F. (1984), *Anal. Proc. 21*, 377.
Tyson, J. F. (1985), *Analyst 110*, 419.
Uden, P. C. (1990), in: *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*: Sneddon, J. (Ed.). New York: Elsevier, pp. 195–223.
Valcarcel, M. (1990), in: *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*: Sneddon, J. (Ed.). New York: Elsevier, pp. 289–327.
Van Loon, J. C., Barefoot, R. R. (1991), *Determination of the Precious Metals*. Chichester (England): John Wiley and Sons, Ltd.
van der Willigen, V. S. M. (1859), *Ann. der Physik 106*, 610.
Veillon, C., Mansfield, J. M., Parsons, M. L., Winefordner, J. D. (1966), *Anal. Chem. 38*, 204.
Vestal, M. L., Fergusson, G. J. (1985), *Anal. Chem. 57*, 2373.
Walsh, A. (1955), *Spectrochim. Acta 7*, 108.
Weiss, R. (1954), *Z. Phys. 138*, 170.
Wendt, R. H., Fassel, V. A. (1965), *Anal. Chem. 37*,

920.
West, T. S. et al. (1966a), *Anal. Chim Acta 36(3)*, 269.
West, T. S. et al. (1966b), *Talanta 13*, 805.
Willis, J. B. (1965), *Nature (London) 207*, 715.
Winefordner, J. D., Vickers, T. J. (1964), *Anal. Chem. 36*, 165.
Wollaston, W. H. (1802), *Phil. Trans. of the Royal Society, London Series A 92*, 365.
Wood, R. W. (1905), *Phil. Trans. 10*, 513.
Woodget, B. W., Cooper, D. (1987) *Samples and Standards*. Chichester (Great Britian): John Wiley and Sons.
Woodruff, R., Stone, R. W., Held, A. M. (1968), *Appl. Spectrosc. 22(5)*, Part 1, 408.
Woodson, T. T. (1939), *Rev. Sci. Instrum. 10*, 308.
Zander, A. T., O'Haver, T. C., Keliher, P. N. (1976), *Anal. Chem. 48(8)*, 1166.
Zander, A. T., O'Haver, T. C., Keliher, P. N. (1977), *Anal. Chem. 49(6)*, 838.

一般阅读资料

Alkemade, C. T. J., Herrmann, R. (1979), *Fundamentals of Analytical Flame Spectroscopy*. New York: Wiley.
Barnes, R. M. (Ed.) (1976), *Emission Spectroscopy*. Stroudsburg (PA): Dowden, Hutchinson and Ross.
Boumans, P. W. J. M. (1987), *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Part I and II. New York: Wiley-Interscience.
Dean, J. A., Rains, T. C. (Eds.) (1969, 1971, 1975), *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry*, Vol. I–III. New York: Marcel Dekker.
Ingle, J. D., Crouch, S. R. (1988), *Spectrochemical Analysis*. New Jersey: Prentice Hall, Inc.
Montaser, A., Golightly, D. W. (Eds.) (1987), *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. New York, Weinheim: VCH Publishers.
Robinson, J. W. (1990), *Atomic Spectroscopy*. New York: Marcel Dekker.
Sneddon, J. (1990), *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*. New York: Elsevier.
Winefordner, J. D., Schulman, S. G., O'Haven, T. C. (1972), *Luminescence Spectrometry in Analytical Chemistry*. New York: Wiley-Interscience.

7. 热分析方法

Patrick K. Gallagher
Departments of Chemistry and Materials Science and Engineering,
The Ohio State University, Columbus, OH, U. S. A.
(丁炳哲　译)

目录

符号与缩语表

C_p	热容
H	熵
L	长度
L_T	在温度为 T 时的尺寸变化
L_0	在标准温度时的尺寸变化
m/e	质量与电荷比
T	温度
T_c	晶化温度
T_g	玻璃转变温度
T_m	熔化温度
V	体积
α	热膨胀系数
ASTM	美国实验材料学会
CGA	消耗气体分析
CVD	化学气相沉积
DMA	动态机械分析
DSC	示差扫描量热法
DTA	示差热分析
DTG	示差热重分析法
EGA	放气分析
EGD	放气检测
ESR	电子自旋共振
ETA	放射热分析
FTIR	傅里叶(Fourier)变换红外光谱
ICTA	国际热分析协会
IUPAC	化学和应用化学国际协会
LVDT	线性可调差动变压器
MS	质谱
MS-EGA	质谱-放气分析
N. I. S. T	国家科学技术研究所
NMR	核磁共振
TA	热分析

TD	热膨胀测量法
TIC	总离子电流
TG	热重测量法
TM	热磁法
TMA	热机械分析法
TS	热声法

• p. 493 •

7.1 引　言

热分析的定义是由国际热分析协会(ICTA)专门术语命名委员会确定的，其后由IUPAC和 ASTM 承认的，即“当物质受控于温度程序时，物质或其反应产物的物理性能作为温度的函数被测量这一类的技术”。表 7-1 概括了通常归纳为热分析的大部分常用的技术。

表 7-1　主要的热分析方法

性质	方法	首字母缩略词
质量	热重测量法	TG
表观质量[a]	热磁法	TM
挥发物	放气检测	EGD
	放气分析	EGA
	热解吸	
放射性衰变	放射热分析	ETA
温度	差热分析	TA
热[b]或热流[c]	示差扫描量热法	DSC
尺寸	热膨胀测量法	TD
机械性能	热机械分析	TMA
	动态机械分析	DMA
声学性能	热声法(发射)	TS
	热声法(速率)	
电学性能	热电法(电阻)	
	(电压)	
	(电流)	
	(绝缘材料)	
光学性能	热光测定(光谱学)[d]	
	热致发光(发射)	
	热显微术(结构)	
	热粒子分析	TPA

[a]利用磁场梯度引起的变化；[b]功率补偿 DSC；[c]热流 DSC；[d]吸收荧光，拉曼等，非光学能谱，即 NMR，ESR，穆斯堡尔谱等也适用[引自 Gallagher (1992a)，JAI，Inc 允许复制]。

在写这章时，这个定义存在两个主要的问题。实际上，它包括所有可能的方法和所提供的测量，它是在控制温度的情况下完成的。其次，方法的重要性很可能扩大到超过常规涉及到的范围，如“分析化学”。所以，对于设立化学分析这一章，需要在怎样确定适当的范围和应用部分给予认真的判断。

• p. 494 •

在目录中给出了本章的主要内容，四个主要的和许多通常承认的技术将予以仔细研究。它们是：(1)热重测量法(TG)，此处样品的质量被监控；(2)差热分析(DTA)和由它衍生的示差扫描量热法(DSC)，此处样品和惰性参比材料之间的温度差或由样品放出或吸收的热量被测量；(3)放气分析(EGA)或放气检测(EGD)，此处放出产物的特殊本性被定

性或定量(EGA)跟踪或放出气体被测定(EGD)为温度的函数;(4)热机械法,此处在特定的载荷下尺寸被测量或在特定的应力下某些机械模量被测量。严格地说,测量尺寸变化的热膨胀分析不是热机械分析(TMA),然而,它一般被考虑为这种方法的一部分,这是因为通常所用的仪器经常使用这两种技术。

其余的技术被收集在其它方法中的一部分。只有在扫描温度的条件下所做的测量,即动力学测量(相对于等温测量)将予以考虑。

用两种或更多的技术总比用一种好,这对读者来说逐渐地变成显而易见的。明确地解决一个特殊的问题,通常非热分析技术也是需要的。把讨论限定于对热分析方法,例如很明显仅仅知道质量损失的程度(TG)是远远不够的,也要知道放出的挥发性物质的类型(EGA)。

同理,除非形成的产物有明显的特性,例如 $CaCO_3$ 的分解,建议进行一个 EGA 实验。组合这些实验有几种模式。最普通的途径是用不同的仪器和单独的样品进行单独的实验。这可能是最方便的,但它有几个缺点:(1)样品可能不是等价的;(2)热环境和样品温度对两个温度传感器可能不是恒等地相关连;(3)周围的气氛和流速可能变化。

为了减少甚至消除这些测量过程中的不精确性,使用了两种组合方法。"联合技术"包括用独立的相匹配的样品,但使之受到近乎相同的热环境,即在同一个炉中进行完全相同的温度程序。例如,考虑到在 TG 中样品从天平横梁上面悬挂,而在 DTA 中样品和参比物从下面被支撑。现在很少应用联合的方法。较普遍的和较好的途径是利用单个的样品,但做下面几个方面的测量,如质量变化(TG)和气体放出(EGA 或 EGD),请参考"同步技术"。

热分析操作的一般模式是在某些预定的温度程序下加热或冷却样品。作为典型,这包括一系列不变的加热或冷却速率,或许包括某些等温周期。发展的趋势(Rouquerol,1989)是在实验的变量中预先确定所愿意要的变化和接受任何温度程序的必要条件。加到样品容器的功率是由与要测量的性能相联系的特殊的传感器的反馈来控制的。这些操作模式之间的区别如图 7-1 所示(Gallagher,1991a)。这个"控制速率"过程的优点以后再讨论。

• p. 495 •

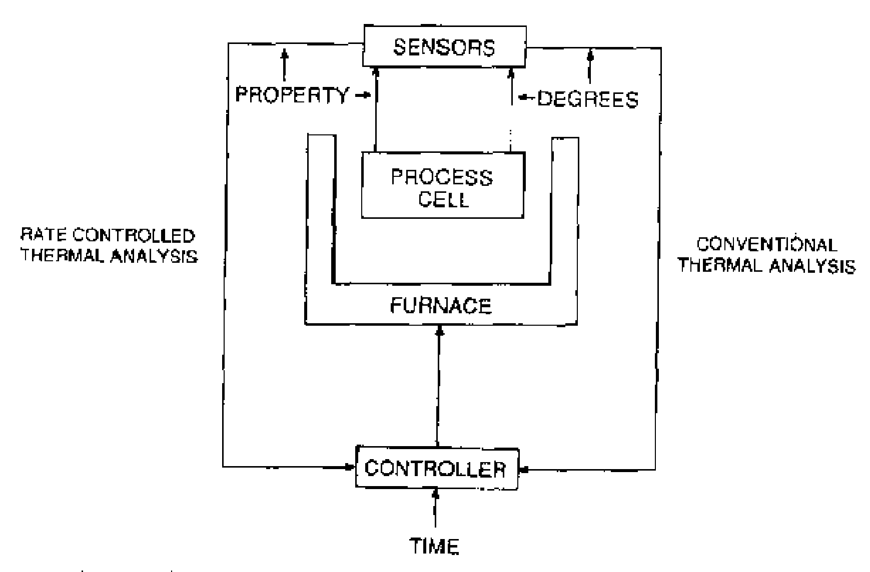


图 7-1 热分析常规的"控制速率"模式的比较(Gallagher,1991a)

实际上所有的分析技术,由于计算机和微处理机的出现都得到极大的好处。热学方法是特别准确的。它们一般类似于色谱的测量,两者均测量相对慢的变化和长时间频繁地出现小的信号。另外,它们的数学分析有许多共同之处,例如积分法、微分、基线扣除、平滑等等。这些方法非常适合于计算机控制进行数字的数据采集和分析。

上述的段落致力于所叙述的第一个问题,并由热分析的概略的论题确定了将被涉及的方法的范围。第二个问题,其中很多技术适用于化学分析,现在予以简略地讨论。除EGA和某些光谱方法外,这些技术没有直接确定放出物的种类或它们的浓度。对于化学分析,许多热分析技术的应用间接地涉及到相互关系。幸运的是,有许多这样的应用,并且它们常常是简单的、精确的、相当快的并且仅需少量的样品。所以它们经常是选择来进行表征的方法。

这些间接的方法需要标定,以便于将测量例如熔点、热量放出或相转变温度同浓度相联系。对于包括在性能变化中的特有的过程的知识可以对质量损耗或在DTA/DSC峰下的面积进行非常灵敏的定量的分析测量。由于这些热分析测量和化学分析之间的间接关系,在各个技术中将给出几种典型的应用。

· p.496 ·

热分析方法最普遍的应用之一是研究各种反应和过程的动力学,特别是不均匀的动力学。这是个经常争论的问题,这些条件通常与机械的推理有关,并用在数字速率的导出和Arrhenius参数的获得,而不是用于真实确定反应分数为时间的函数。是这个后面的信息组成了分析化学的概况。另外,必须有广泛的知识来联系过程反应和热分析测量。存在重复的结果吗?你可以清楚地确立反应或过程的开始和结束吗?这种信息可能是相当简单的,例如纯的$CaCO_3$的分解,或者对某些多组分的矿物可能是十分复杂的。我们已经有了综合的观念,现在是更详细地讨论单独技术的时候了。

7.2 热重测量法(TG)

7.2.1 基本仪器

典型的热天平简图见图7-2。样品可以用不同的方法连接到天平上。它可以直接悬挂在天平横梁上,使其垂挂于炉中或控制的温度环境中。由于加热的气体上升,这个悬置的方法通常需要注意反射或冷却,以防止加热影响天平。

另一方面,样品和炉子配件可以放在炉子上方,以便热量尽可能少地影响天平。在这个悬置方法中采用了大质量的平衡块,但必须从仪器的整个容积中减掉它。第三种方法是把样品放置在横梁的水平延长上,这也可尽量减小热影响并明显地减少由流动方式引起对天平和炉腔内的影响。

· p.497 ·

现代的电磁天平是先进的仪器,显示出相当小的振动相关性,高的精度和温度稳定性。这类天平是从初期的Cahn电子天平发展的。这种类型天平的简图见图7-3。

横梁的位置由光电探测线路来监测。假设样品悬置被去皮重且天平是平衡的,则梁的左边加样品将引起梁的右边向上移动,然后足够的电流提供到力矩马达上使它恢复到原来梁的位置,因此恢复的力和电流正比于重量的变化。典型的0.1μg灵敏度是可能的。样

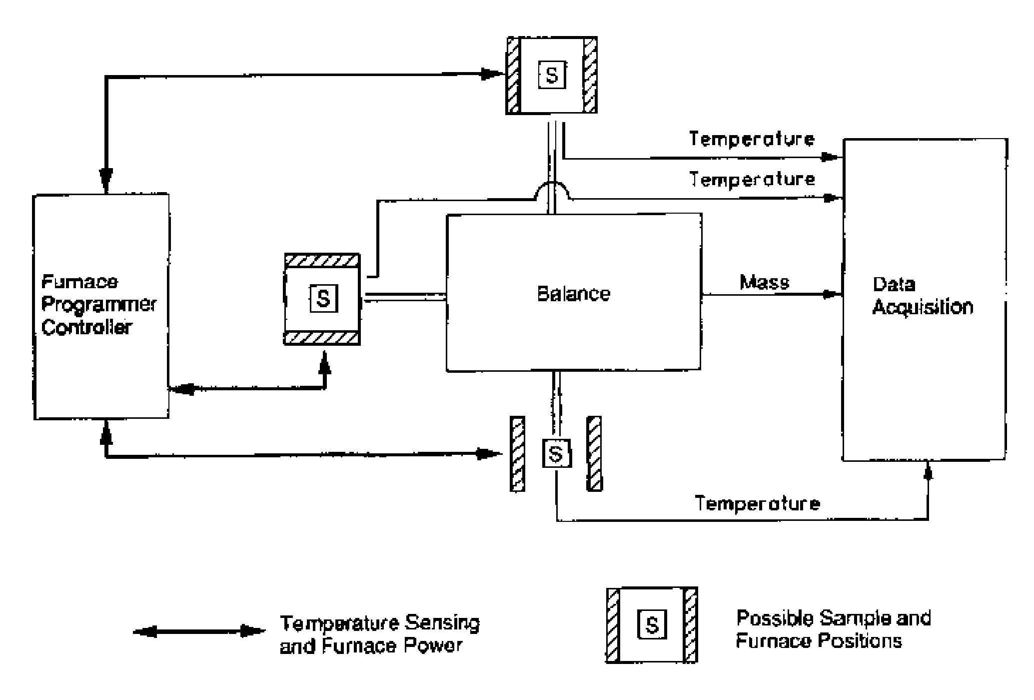


图 7-2 TG 仪器一般简图表示法[引自 Gallagher(1992a);经 JAI, Inc. 许可复制]

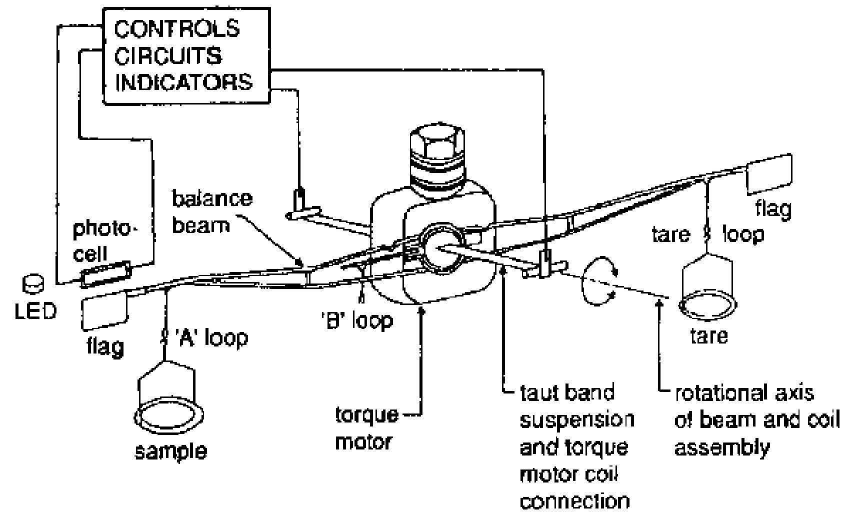


图 7-3 Cahn 电子天平简图[引自 Brown(1988);
经 Chapman 和 Hall 许可复制]

品质量的任何部分可以在特殊天平的容量范围中去皮重。

系统的全部容量由天平横梁的强度和扭矩马达的线性范围来确定。换句话说，天平的有效容量可以增加，以损耗精度为代价，把样品悬置在闭合器中联接到天平的支点上。当然，样品架和悬置系统的质量要从所利用的样品质量的实际范围中减去。许多制造商生产了几种具有不同容量和精度的样机。

几乎所有现代的能大批供应的通用的 TG 仪器都以相似的电子天平为基础，也有其它特殊用途的质量传感器。压电晶体、通常是石英(SiO_2)的共振频率，随大量沉积在晶体

表面的质量而变化。用这个方法仅仅 1pg cm^{-2}就可检测(Plant, 1971)。这个精度允许测量出亚单层的蒸发或沉积速率。探测器有一个有限的温度范围并需要对导致信号随时间和小量温度变化漂移的许多因素进行补偿。通过使用匹配的晶体可部分地获得补偿(Boersma 和 Van Empel, 1975)。

• p.498 •

热学方法依赖于均匀地精确地控制样品的加热或冷却。天平室和炉子的几种实际的结构描绘在图 7-2,这些展示出炉子的外观及样品室。有些主要是为小样品设计的仪器,其炉子在样品室的内部并和样品处在相同的气氛中。

允许对小型的炉子用高的加热和冷却速率。这样情况便于保存样品并允许仪器更快的周转。有些情况需要大的样品尺寸,例如,当使用相对的不均匀的样品时,像矿物、煤等等;当需要特殊的几何形状的样品时,如研究腐蚀的箔;或当对于很小的质量变化,如薄膜或氧的化学计量法的微小变化时,需要最高的精度。

炉子的加热元件最经常的是以电阻加热为基础的。镍铬和铁铬铝合金通常用在温度高达 1000℃到 1200℃的范围。熔融的石英管和附件常用来装样品和气氛。常用铝作为样品容器,使用温度高达 600℃,这是因为它的热导、容易制造和低价格。

二硅化钼或碳化硅加热元件和铂或铂合金被用在 1500℃到 1700℃的范围。陶瓷耐火材料诸如氧化铝或莫来石被用来容纳可控的气氛,而铂或铝(坩埚)用来装样品。仅少数制造商,如 Linseis, Netzch 和 SETARAM 制做用在以上这些温度的仪器。加热元件是钼、钨或石墨并需要无氧的保护气氛。另一些高于 1700℃的结构材料和温度敏感元件也是很有限的和昂贵的。

辐射加热,如图 7-4 所示,以更快的可控加热速率(接近 500℃ min^{-1})使温度达到 1200℃。红外线辐射,不同的焦点排列可加热一点、平面、表面或体积。装气氛的管壁可以是基本上透明的并保持在较低的温度。在管壁上的任何沉积物都强烈地改变系统的热特性。同步跟踪其质量时以任何与这些大致相同的速率冷却样品是不可能的。

TYPES AND MAXIMUM ATTAINABLE TEMPERATURE
OF RADIANT HEATING

Parabolic reflector RHL-P			Elliptical reflector RHL-E		
Tubular focusing	Tubular focusing	Planar focusing	Tubular focusing	Tubular focusing	Linear focusing
1300°C	1300°C	1200°C	1500°C	1300°C	

图 7-4 热分析适用的辐射炉的例子经 Ulvac Sinko Riko Co 许可复制

• p.499 •

典型的 TG 曲线和它的示差 DTG 曲线如图 7-5(Gallagher, 1992a)。由于 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 在热分解中有三个清晰的分解台阶,所以常用它为例子。纵坐标通常是 wt. %,而不是真实的质量,以便复杂的曲线在标准化的基础上可以容易地比较。有时重量数据和温度数据可绘图为时间的函数。这允许核实加热速率,但为了达到讨论和与其它曲线比较的目

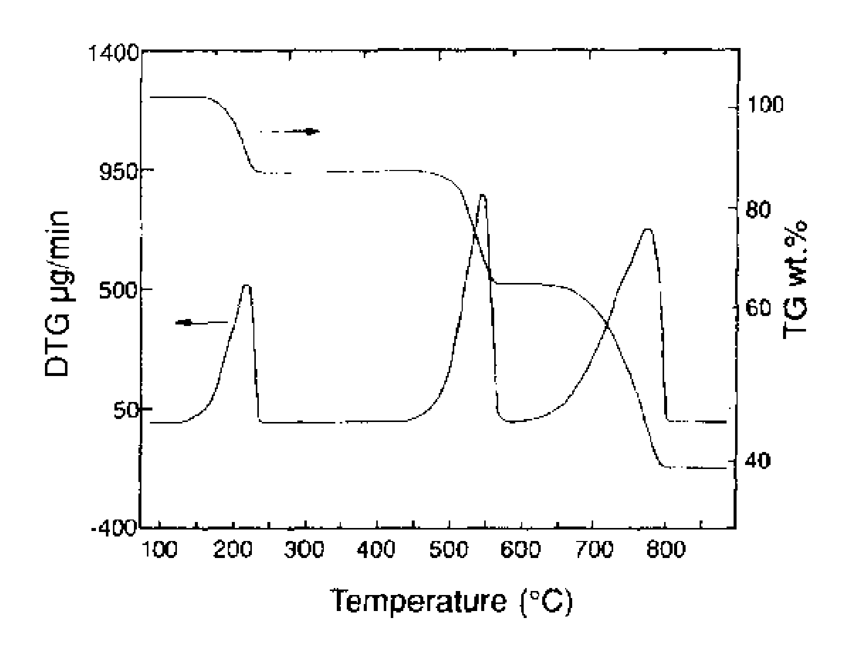


图 7-5 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 的热分解 TG 和 DTG 曲线 10.22mg 在 Ar 中加热 20℃ min^{-1}[引自 Gallagher(1992a);经 JAI. Inc 许可复制]

的一般是不大方便的。

DTG 曲线提高分辨率并更容易与其它的在后边讨论的差动的测量相比较。当程序系统操作并绘制导数时，微分是一个噪音放大器，数据常需光滑处理。为了动力学目的对这种曲线也是有兴趣的，因为它们描述反应的实际速率。化学计算法最容易根据原始的积分描述来计算。

在图 7-5 中三个明显的台阶对应于 H_2O 的损失形成非含氢的草酸盐，损失 CO 形成碳酸盐，最后损失 CO_2 形成 CaO。观测的重量损失可以与理论值相比较，以便确立过程和开始的材料的化学计量。

7.2.2 气氛、采样条件和误差的主要来源

气氛和样品的影响是值得与 TG 的误差来源配合考虑的。这些被总结在表 7-2。表7-2左边部分的因素与质量测量中的潜在误差有关，而右边这些论述是在测定样品温度中碰到的主要误差。电学的漂移问题是相当小的，且仅成为超过几小时的持续实验的影响因素。表 7-2 中提到的另外的因素依赖于气氛、气流和样品的性能。

表 7-2 影响热重测量法的主要因素

质量	温度
浮力	加热速率
气流扰动	热导率
凝固和反应	过程的焓
静电力和磁力	样品、加热炉和传感器排布
电子漂移	电子漂移

引自 Gallagher(1992a);经 JAI. Inc 许可复制。

• p. 500 •

浮力校正是气相的密度随温度变化的结果。当样品与它的容器和悬置系统被加热时，气氛的质量随温度的增加而降低，因而会给出一个稍微明显的重量增加。1cm³ 干燥空气在 25℃时称重为 1.3mg，但在 1000℃时仅 0.3mg。显然对于许多精确的工作，校准是需要的。为了做必要的修正，有基于仪器改进的补偿方法或基于减法的软件。

硬件研究包括使天平横梁受感的一边和接近相等的天平横梁的皮重一边，两者置于相同的温度程序之下。在这些情况下，依赖于两边之间配合程度的影响在一定程度上抵消。气氛应该是相同的，样品体积的任何变化都被匹配。这样的补偿对于进行分解的样品可能仅仅是近似的。当分解时，样品尺寸和周围的气氛都将改变。

制造商发展了仪器补偿的两种方法。一个方法是用简单的对称的天平和具有由同样的或相同的程序控制器控制的一对炉子的样品装置。第二个方法是在同样的加热条件下，使一个相同的具有配合样品悬置系统的电子天平作为受感的样品，第二个天平的输出被实时地从受感的天平的输出中减去。这个方法实质上是重复温度系统，而另一方法是重复重量系统。每个方法有它的一些优点和缺点。

软件研究基于空转的存储，在一个与惰性的空白样品尽可能相同的条件下运行，而以后从真实的实验中减去。这个过程仅是一个近似法并需要一组空白实验去弥补每套实验条件。因为这个原因，硬件模式是更可取的。

气氛的扰动由几个因素来确定，例如气流、压力和几何学的考虑。Wendlandt（1988）详细地讨论过这些因素。无疑地兼顾方案是需要充分重视气氛与样品的相互作用并尽量减小由相互作用产生的噪声水平。这些因素是依赖于温度、气流和压力的；更进一步的兼顾方案是需要对实验参数的适当操作范围达到最佳的配置。限制更严格的操作条件导致最佳化。样品室的反射和整形以及悬置是重要的，气流和温度分布曲线决定了对流的模式。在真空中操作减少空气动力的噪声和浮力的修正量，高压使这些同样的问题加重。

• p. 501 •

这部分中前面的讨论涉及气氛影响的一般状况。然而，存在与化学平衡的可逆性有关系的特殊影响。由 CO_2 和 H_2O 的分压可决定碳酸盐、氢氧化物和水含物在特定温度时分解的程度。因此消除这些分解产物的能力可以用来控制分解的程度。同理，如果一个反应是在气相中，流动系统以足够的速率来交换组元的能力，也会在任何时候影响质量的变化。

这个相关性在图 7-6 中被验证，它给出了样品支架对 $CaCO_3$ 分解的影响（Paulik 和 Paulik，1986）。使样品成为一个面薄层，并对于流动的气体具有好的暴露面的支架具有最低的分解温度。错综复杂的样品架仅在总分解开始后

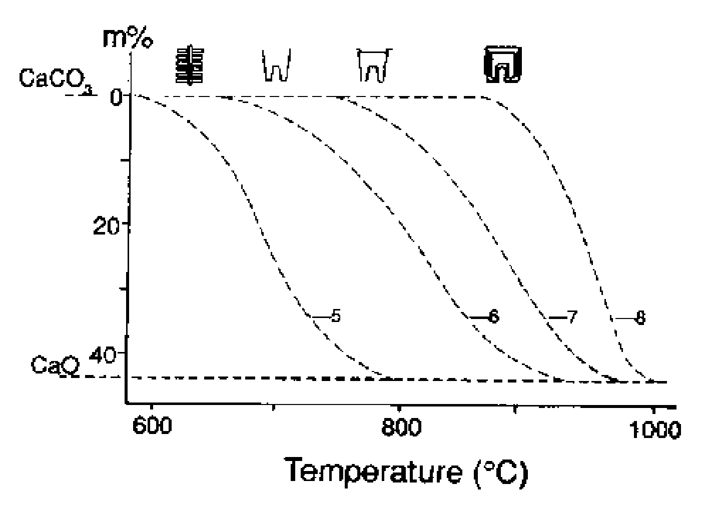


图 7-6　样品架对 $CaCO_3$ 分解的影响
（Paulik 和 Paulik，1986）

的一会儿就被 CO_2 填满。由于曲折的扩散路程，分解的剩余物在更高的温度时，出现在实际纯的 CO_2 中。样品架的标准范围在这些极端情况之间的某处。

样品的封装是另一种变量。它是一种松散的粉末；是一种压制的或弄成小球形的一块；还是一个密集的非晶态块、单晶、或烧结的多晶的样品？这些因素会影响挥发产物的逸出和任何气体反应的进路。因此每个可逆反应可以发生在一个宽的温度范围中。审慎地操纵这样的过程可以用来提高可能重叠的事件之间的分辨率。

从上面的关于气氛的变化对包括大的和重要的可逆反应的实验的影响的讨论，明显地可知为什么当研究这种过程的动力学和机理时经常遇到困难(Gallagher 和 Johnson，1973)。

不直接与样品相联系的质量的变化，可能是无意识地发现的。在样品悬置系统的较冷部位凝聚的挥发性分解产物会改变观测的质量损失。必须给出对反应气体到达易损的天平机构、温度传感器、或任何内部炉子线圈的流动方向和可能性的建议。

• p. 502 •

TG 系统部分可能被反应产物污染。当以后在污染的系统中实验时，可能引起杂质的进入。当与挥发性较强的氧化物如 Pb，Zn、Hg、Cd 等一起工作时，沾污是一个特殊的问题。有机材料的多数冷凝物可以由以后在氧化性气氛中燃烧到温度高达 600℃来清除。

同理，气氛和样品架的任何作用可以影响质量的明显变化。在样品系统的高温部分，蒸发或氧化可能是一个问题。样品和它的支架之间的作用必须考虑。像碱金属和碱土金属的碳酸盐这样的材料可能与陶瓷的或金属部分反应，金属产物能够与 Pt 样品盘合金化，特别是在还原性条件下。

静电力可能是特别讨厌的。它们可能引起样品架粘附到附近的壁上或扰乱质量信号。干燥的气体会增加问题的相似性。简化样品悬置和容器壁之间进料的均衡会减少影响。用导电液体擦玻璃表面，用薄的金属膜与地线连接或对气氛进行微弱的电离是一些限制静电影响的通用方法。

确定样品的实际温度，特别是当它进行反应时，是一个比下述的质量变化更困难的问题。除通常的放大器和记录电子仪器之外，由于存在冷接头补偿电路、电学波动的可能性是稍微大一些。尽管如此，与问题的其它方面比较，这些是无足轻重的。

表 7-2 中涉及到温度的其它四个因素是相互影响的。加热或冷却速率的变化、气氛和结构材料的热导和反应过程的热量吸收或放出会影响这些因样品、炉子和温度传感器的位置的几何关系而产生的差别。

假定温度传感器和样品适当地互相接近，而炉子控制是好的，具有均匀的足够大的均热带，那么在记录样品温度中的主要误差是与反应过程的焓有关系。

与产物和反应物的热容有关的焓的大小经常被忽视。$CaCO_3$ 简单分解生成 CaO 有一个接近 $168kJ \cdot mol^{-1}$的焓。与 $CaCO_3$ 的热容相比较，在假设的绝热条件下把温度降至超过 1000℃就足够了(Gallagher 和 Johnson，1973)。当加热时，放热反应有较多问题而且热飞逸反应是普遍的。

反应界面的真实温度问题是热分析中的主要问题之一。增加这个因素，前面叙述的涉及到气氛对可逆反应的影响，并需要在动力学和机械学结果的解释中给予较大注意的问题就变得明显了。Arrhenius 参数可以随实验参数惊人地改变，看 Huang 和 Gallagher

(1992)的例子和关于这个题目文章，如 Brown 等 (1980)。

• p. 503 •

在图 7-5 中描绘的在 $CoC_2C_4 \cdot H_2O$ 热分解中的中间的步骤包括 CO 的放出。气氛用空气或 O_2 来代替惰性的 Ar，就会使 CO 在界面和粉末的间隙中高放热氧化生成 CO_2。这个热量是无用损耗，而样品的温度会暂时地升高几百度。如果样品是可见的，会看到发出亮红色的光，但附近的热电偶可能不会指示。

热天平检测上述结果的能力有很大的变化。当系统测量这些过程时，质量或 wt. %对温度作图，表现出不规则的行为，如曲线自己本身折起来。在这些条件下用时间为横坐标会给出一个较漂亮的图。因为热电偶在此期间不可能精确地反映出真实的样品温度，那时对温度作图是不利的。

气氛的热导影响炉子、样品和热电偶之间的热传导性能。较高的热导提高温度控制的反应时间并容许样品更好地消散或吸收热量(Caldwell 等，1977)。依赖流动速度也增加炉子的热量损失，为获得相同的温度必须提高功率。

7.2.3 控制速率技术

控制速率的原理曾在 7.1 部分和图 7-1 中做过介绍。温度变化速率由实际的重量损失速率或分压的变化来调节。这也涉及到准等热或准等压的 TG(Paulik 和 Paulik，1986)。图 7-7 给出了为了这个目的而设计的仪器简图(Rouquerol，1989)。从天平机构或总压力表的反馈都可以用来控制温度的变化。对 $CaCO_3$ 的热分解控制的速率如图 7-8 (Paulik 和 Paulik，1986)。与用常规方法在图 7-6 中观察的结果比较，现在可逆的分解在非常狭窄的温度范围内被抑制，在这些情况下分辨率大大地提高。

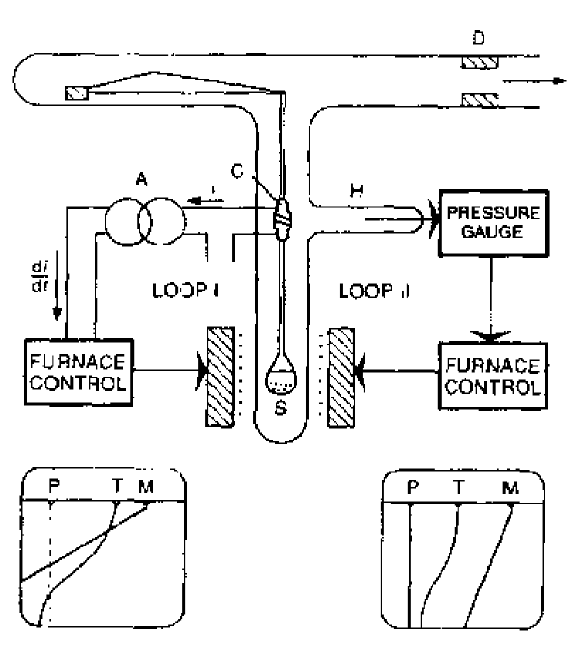


图 7-7 控制速率的 TG 仪器，基于重量或压力的任何一个变化的恒定速率(Rouquerol，1989)

从 1972 年以来匈牙利光学工业公司生产了能控制速率实验的"导数图—Q"。最近，热分析(TA)仪器公布了解释这样的 TG 测量的模型。较新的仪器实际上不能确立实验的重量损失速率，但当质量依照操作者控制变化范围时，则放慢了调整过程。这导致提高分辨率，同时允许操作者对检测范围有一个个缓慢的认识过程，可以初步调整--个快速率。在这些操作条件下，所用的实验时间可能会缩短。

• p. 504 •

7.2.4 高精度等温方法

控制温度程序的充分解释允许考虑等温和动力学研究。他们使用相同的仪器是有道

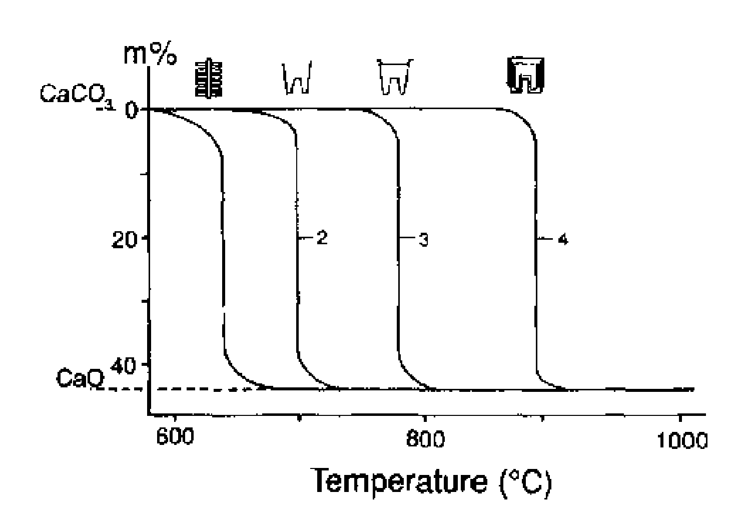


图 7-8　控制速率 TG 利用 $CaCO_3$ 的
例子(Paulik 和 Paulik，1986)

理的，平衡态的等温研究被用来进行可变的化学计量的详细研究和测定相图。动力学的用途是测量包括物质变化的反应速率，这些种类的实验都可能对技术提出严格要求。

如对一个相研究的例子，利用等温 TG 技术去测量工业上重要的铁氧体中氧的非化学计量比的含量。小的重量变化必须在高温时才能准确地测量。镍锌铁氧体系统由 Bracconi 和 Gallagher(1979)研究过。必须仔细地对比浮力、锌从样品中的损失和铂从样品架中及悬置系统的损失进行补偿，以获得氧含量小的变化的精确值。

图 7-9 表示做了修正后的结果。为了显示亚稳态的区域，从高温和低温研究了平衡。如常常发现的那样，单相和双相区域之间的相边界在经过两相到单相区上没有亚稳态，但当从第一个方向研究时，强烈地趋向亚稳态。这是由于一个第二相成核需要沉积在一个方

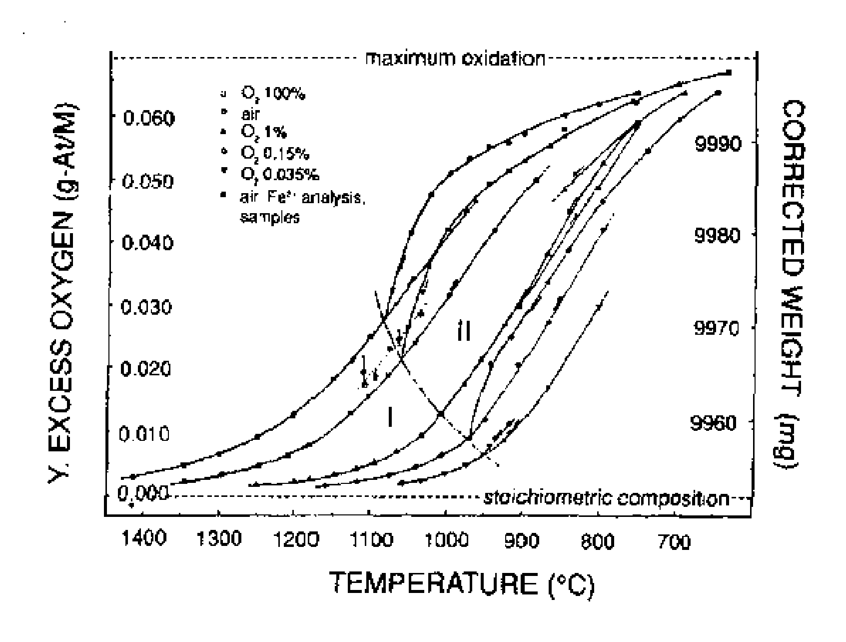


图 7-9　$Ni_{0.685}Zn_{0.177}Fe_{2.138}O_{4-y}$ 质量的变化为温度和氧的局部压力的函数(Bracconi 和 Gallagher，1979)

向上而不在另一个方向。成核的困难导致亚稳态。

TG 确定非化学计量比的另外一个有意义的特别重要的用途是用于高 T_c 的超导体的研究(Gallagher，1991b)。在这个实例中变化相当大而且温度较低，因此实验的困难是非常小的。

· p. 505 ·

等温 TG 是研究金属的腐蚀和氧化的一个普通的方法(Evanc，1960)。研究这样过程的初期阶段是需要高精度的。同理，高精度对研究薄膜反应也是需要的。大量基底的存在说明了总重量的掩盖部分，因此，仅测量了总样品的很小部分的小的变化(Gallagher 等，1986)。

7.2.5 热磁法(TM)

在样品附近叠加的磁场梯度把 TG 改变为 TM。如果样品是顺磁性的话，按照磁场梯度方向，出现一个明显的重量增加或损失。这是测量磁化率的法拉第天平的原理。术语 TM 不适合于这个用途。它应用于在磁场梯度存在时，利用这个明显的重量变化来测量磁转变温度和磁性材料的形成或转换。Warne 和 Gallagher(1987)简短地评论了其应用。

技术也能大大地增加包括磁性材料作用的灵敏度。与薄的钴膜的氧化和还原有关的动力学用 TM 测量过(Gallagher 等，1987)。图 7-10 表示 90nm Co 在 Al_2O_3 上反应的 TM 曲线。传统的 TG 质量变化伴随一小点 Co 的氧化，在图 7-10 的刻度下不易检测出，但通过 O_2 使 Co 的氧化和以后由 H_2 引起的氧化物还原是很明显的。

这些明显的质量变化是由于铁磁性 Co 在这些温度下被氧化成顺磁性的 Co_3O_4 而使其失去磁吸引力。同理，当氧化物膜在 H_2 中被还原成金属对其磁吸引力复原。在图 7-10 中磁场梯度由一个小的永久磁铁来产生，用强的电磁铁可以测量接近单层原子尺度上的反应。

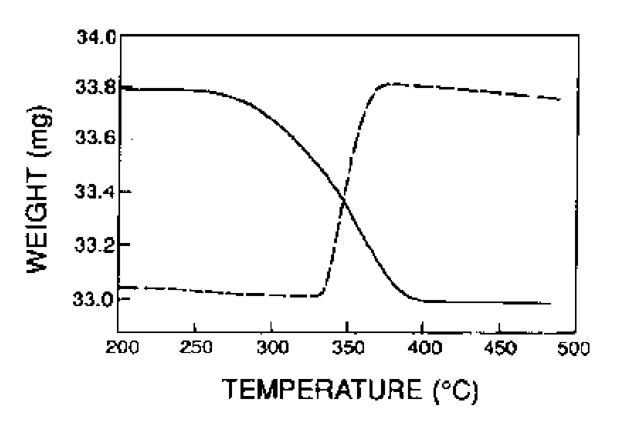


图 7-10 蓝宝石上 Co 薄膜(90nm)的氧化和以后还原的 TM 曲线(Gallagher 等，1987)

· p. 506 ·

即使没有与反应相关的质量变化，Co 与 Si 作用形成硅化物也是用 TM 研究的。必须强调这种技术跟踪磁性相 Co 的消失或出现。这可能在动力学中有力学的含意，例如，Co_3O_4 的形成中可能有几种中间物才能使 Co 的减少不直接与产物的形成相对应。如果能用常规的 TG 来跟踪过程，则完全不同的速率和速率法则可以被测量是可能的。

磁吸引力直接地正比于 Co 的质量的假设对于很小的 Co 颗粒一定是错误的。如果显微结构使结晶排列随磁场梯度变化，这个假设也可能是错误的。由质量在通过氧化-还原循环之后基本上复原到原来的值的事实可知，这些影响在这个情况中不是主要的因素。

7.2.6 标准

质量的标准在室温或接近室温的标定中容易得到大量的数值，并且不需要精心校准。

在宽的温度范围操作时，由于考虑到前面讨论的如浮力，增加了不精确性。因此在室温做质量的校准，并且努力使传感器装置保持在一个合理的恒定的温度下。变化归因于其它的原因并包括任何空白或背景的校正。

由于温度传感器和样品之间接触容易干扰称重过程，所以样品温度是一个惯例的问题。传感器，通常为热电偶，是在样品附近而不直接接触的。流动和热传导问题之间的相互作用是重要的。

通常的用来确立传感器温度和真实样品温度之间的关系的两种方法是利用磁的标准和“易熔的环”。通过比较研究发现它们工作同样地令人满意（Gallagher 和 Gyorgy，

数。外推至零速率应该集中一点，如表示在图 7-12 中的那样(Gallagher 和 Gyorgy, 1986)。需要为那些以后研究中用的相同的加热和流动速率条件来校正。

同步技术和装置的出现(见 7.7 部分)允许用 DTA 标准在一个同步的 TG/DTA 装置上来校正 TG。几种研究已经使用了这样的仪器(Hongtu 和 Laye, 1989; Zhong 和 Gallagher, 1991)。为了比较后面的研究，包括磁性 TG 标准及 DTA 标准。

7.2.7 特定应用

有限的篇幅把应用的讨论限制到有几个代表性的例子。在分析重力计的沉积物时，TG 的起点在恒定重量时与温度测量和结构相联系。在化验氢氧化物的水含量或碱土和稀土氧化物吸收水及二氧化碳时也广泛地被应用。这些材料，特别是打开和暴露之后与它们在标签上的分子式的不一致性是众所周知的。

· p. 508 ·

自然产生的混合的碳酸盐矿物，诸如白云石($Ca_{1-x}Mg_xCO_3$)基于他们在 CO_2 中的分解，可以分析其 Ca 和 Mg 的含量(Wiedemann 和 Bayer, 1985)。当两种碳酸盐在空气中分解时，易造成重叠使得难以分辨。在 CO_2 中分解温度漂移，如图 7-6，分解足够清楚地被分开以便分析。当冷却时仅 CaO 重新形成碳酸盐来提供分析检验。

分析薄膜时由于增加了基底的质量而变得复杂化。有时情况是偶然的，使得可以精确地减去背底得出膜的准确的分析。这样的例子是测量沉积的用作熔融二氧化硅光学纤维上密封的壁层的碳膜厚度，显示在图 7-13 的 TG 曲线是由在流动的氧气中加热几毫克涂覆过的纤维，以烧掉碳然后再以同样的方式加热剩余的未涂覆纤维的方法得到的。后面的曲线被减去以得出原始膜重量和它的燃烧的精确的表示(Gallagher, 1992b)。

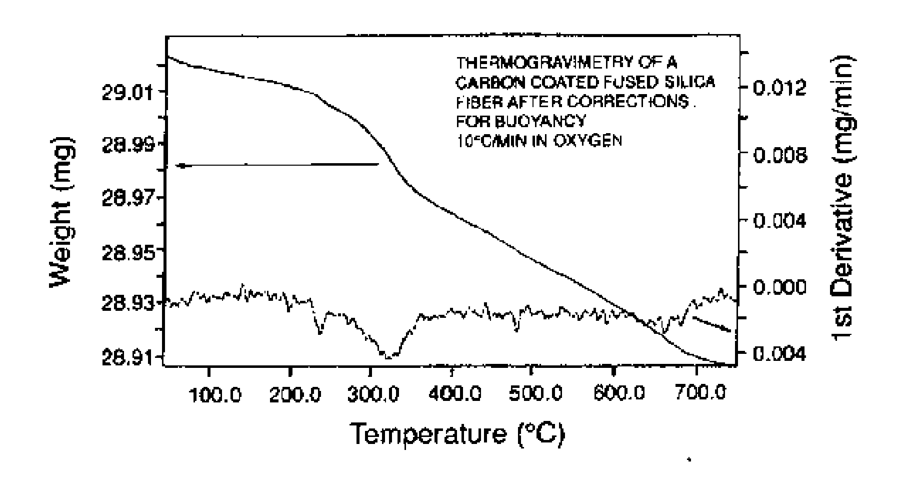


图 7-13 校正过的 TG 和 DTG 曲线，涂覆熔融石英纤维的碳在氧中加热 10 C min^{-1}，见原文(Gallagher, 1992b)

获得膜的数据的另一种方法是在可能的情况下从基底把它们分离出来。这要假设此过程不改变材料且基底和膜没有重要的相互作用。聚酰亚胺是一种稳定的有机材料，在电学应用中常作为绝缘材料膜。在以后的工艺过程和应用中，这个材料不降低容许温度是重要的资料。

几个 μm 厚的薄膜片是从硅板上机械地剥下，并在不同气氛中用 TG 测量它们的热

稳定性。结果见图 7-14(Gallagher, 1992b)。很清楚,随着氧分压的增加,在低温时存在使膜破坏的氧化的老化。做为一个早期阶段的氧化结果,开始有一个轻微的重量增加。在惰性气氛中操作明显地提高聚酰亚胺的稳定性。

• p. 509 •

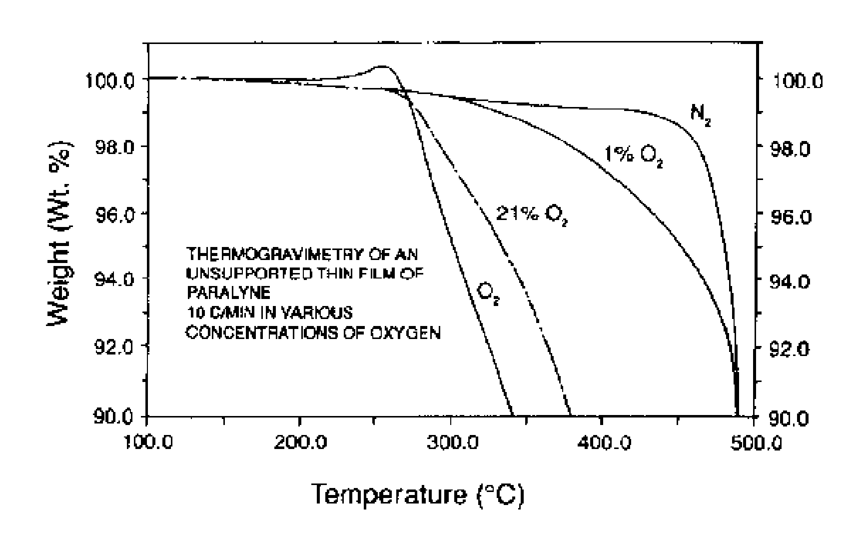


图 7-14 剥下的聚酰亚胺膜在不同氧分压中的 TG 曲线 10 C min⁻¹(Gallagher, 1992b)

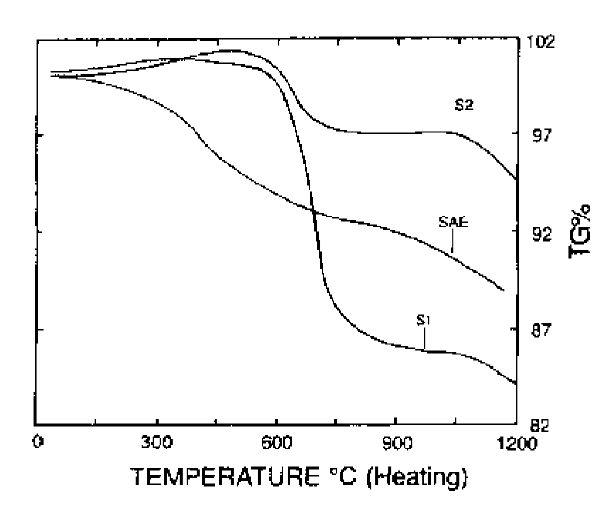


图 7-15 表明 fullerenes 含量的两个煤烟原因的 TG 曲线 20 C min⁻¹(Gallagher 等,1991)

通常对碳的新的形态——富勒烯(C_{60})有很大的兴趣。它们是用苯,甲苯等从碳煤烟中萃取出来的。C_{60}的分数可以由 TG 判断(Gallagher 等,1991)。C_{60}比常态的石墨较易挥发并逐渐形成几个台阶,如图 7-15 所示。对不同的煤烟来源可容易地比较C_{60}的相对含量。辅助的手段,如质量摄谱仪的 EGA(见 7.4 部分)对确定挥发物的本质是需要的。

在不同的阶段改变气氛的性能大大地增加 TG 的用处。Alymer 和 Rowe(1984)用 TG 和 TM 对煤进行了近似的分析,给出了能够和以前所用的复杂的和耗时的方法相比较的结果。图 7-16 给出了分析的基本图解。

• p. 510 •

在惰性气氛中加热煤的样品测定水分的含量,后升到较高的温度,750 C到 950 C测量挥发物的含量,一旦达到重量恒定的状态,就把流动的气氛变成氧。在这个阶段不易挥发的碳燃烧留下灰。

当冷却时存在于灰中的铁是赤铁矿,它的确切数量是由 TM 测定的。应用磁场梯度并在还原性气氛中再加热样品生成铁金属。铁的含量由明显的增重而得到的磁饱和度来确定。

图 7-17 给出由这个 TG-TM 方法所得到的结果与由传统的 ASTM 方法得到的结果

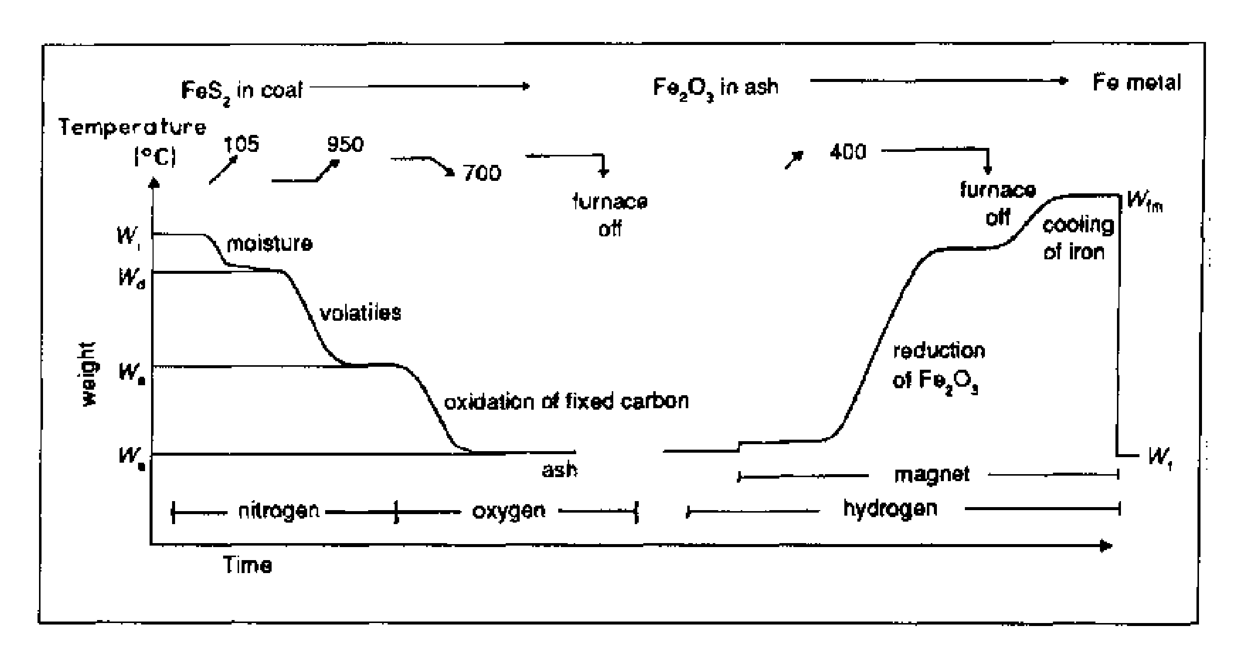


图 7-16 用 TG 和 TM 在控制气氛中近似分析煤和褐煤(Aylmer 和 Rowe，1984)

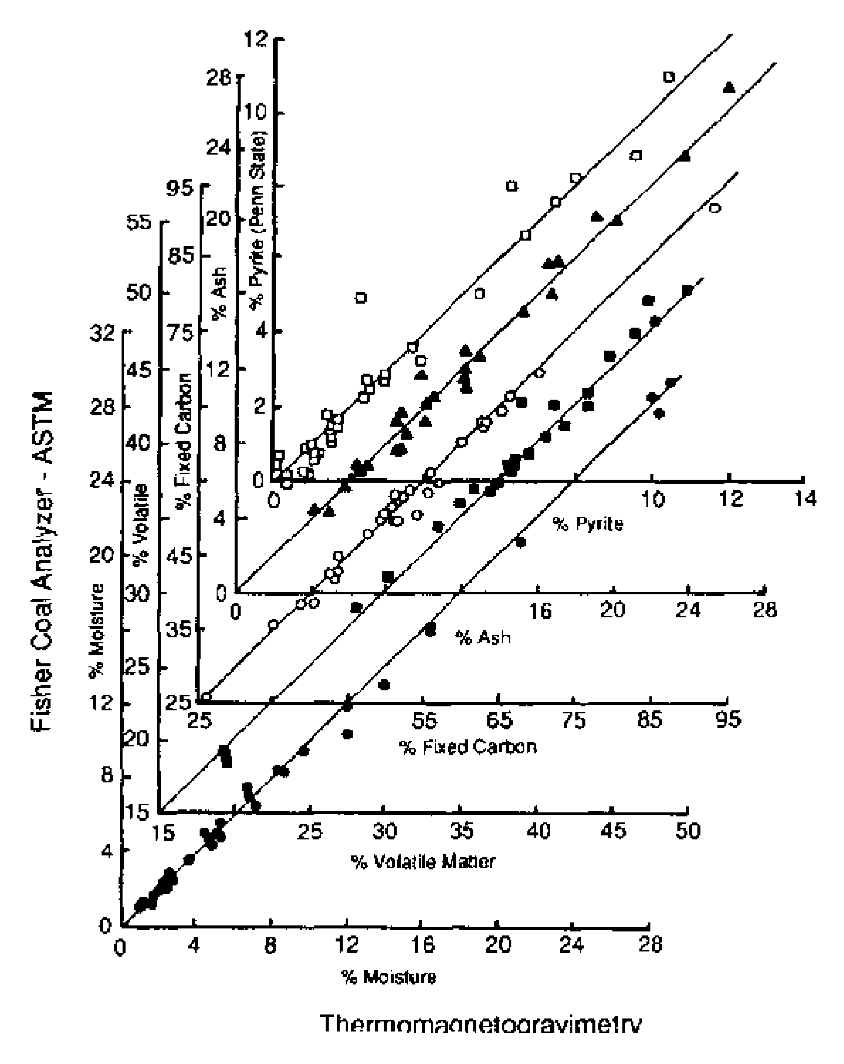


图 7-17 TG-TM 近似分析和 ASTM 非希尔煤分析仪之间的结果比较(Aylmer 和 Rowe，1984)

比较。比较是有利的，并且采用了这个新的方法。

许多其它有机的和无机材料的混合物是适合于这种类型分析的。油、聚合物、碳黑、矿物填料和灰在合成橡胶中的比例都详细地研究过(Maurer，1969)。同理，把不同的材料，例如玻璃纤维，$CaCO_3$、$Al(OH)_3$ 等等，填入热固化的树脂，是由以 TG 为基础的方法分析的(Prime，1980)。

• p. 511 •

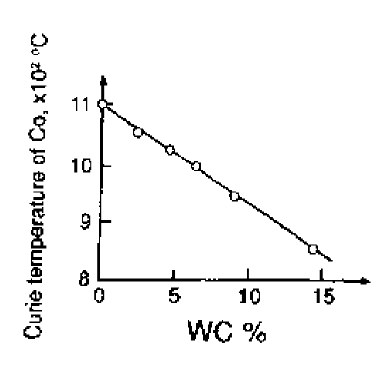


图 7-18　钴粘接剂相在 WC-Co 合金中的磁转变温度(Fukatsu，1961)

Haglund(1982)描述了用 TM 表征几种合金系统的用途。他的例子之一见图 7-18，指明 Co 相的磁转变温度怎样随 Co 粘接的碳化物工具中 WC 含量变化(Fukatsu，1961)。TM 曲线的形状也显示出随不同的热处理所得到的显微结构的变化而变化。

在密封系统中金属的水腐蚀由 TM 灵巧地研究过(Charles，1982)。磁吸引力随着碳钢被玻璃容器中含氨 5% 的 EDTA 水溶液消耗而减少。TM 的另一个用途是当反应时检测磁性中间产物的出现。当菱铁矿 $FeCO_3$ 分解时，磁铁矿在氧化气氛中形成，但在惰性气氛中没有检测到(Gallagher 和 Warne，1981)。不同的自然产生的杂质混入尖晶石相也被其伴随的磁转变温度的变化所验证。

7.3　示差热分析(DTA)和示差扫描量热法(DSC)

7.3.1 DTA 和 DSC 的基本原理和仪器

把物质的温度确定为时间的函数，热分析从其开始就是一个科学工具。Le Chatelier (1887a，b)加上了考虑温度变化的速率，即示差热分析的特征。他很精巧的实验方法指出了相同的时间增量的信号和信号之间的相对位置与温度变化有关。在慢的速率下信号相接近而在快的速度变化时信号互相分开。

今天仍采用这个基本的方法，但已研制出一个比简单地示差加热或冷却曲线更好的方法。在欲检测的样品的旁边放置一个具有相似热容的惰性参比材料，并测量参比物和样品之间的温度差。这一方法具有几个优点(Roberts Austen 1899a，b)。正常的加热和冷却速率的波动是非常小的，不会对信号产生明显的干扰。样品和参比物两者同样起作用，以抵消潜在的影响，使基线不受干扰。

DTA 仪器的原理和简图示于图 7-19。样品由控制器加热或冷却，当进行反应或转变时，它的温度将离开常规的速率。考虑加热曲线，当它进行特殊的过程时，假如反应是吸热的，那么样品会放慢它的加热速度；同理，若反应是放热的，那么在这期间，样品的温度会以较快的速度增加。当热分析期间样品的热导或热容变化，在 DTA 曲线的基线中会给出偏移或台阶和斜率的变化。

• p. 512 •

典型的 DTA 仪器表示在图 7-19，利用一对匹配的温度传感器，通常是热电偶，其中一个与样品或它的容器相接触，而另一个与参比材料或它的容器相接触。示差热偶的输出

被放大并输给记录器或者数据采集系统。ΔT一般被作图为实际样品的温度、参比物温度或时间的函数。每一种方法都有明显的优点。

为了使样品和参比系统以相同的方式加热或冷却，两者在热容上密切配合并用对称的方式安置在炉子或恒温器中。在这些条件下，直到样品经历前面叙述的情况为止，ΔT信号基本上是零。

DTA 的主要用途是检测加热过程并定性地表征过程是吸热或放热、可逆的或不可逆的、一级相变或高级相变等。转变的温度通常给予精确地测定。这个类型的信息与特定的气氛相结合，这种方法对于相图的测定特别有价值。

理想的 DTA 峰下的面积应正比于使峰产生的过程的焓。有许多因素影响曲线并在传统的简单的 DTA 图中没有得到校正。系统的热传递性能、探测器的灵敏度等随温度的变化，一般会减少 DTA 随温度增加的反应。

图 7-19 DTA 仪器的一般原理和简图。下标 s 表示"样品"，r 表示"参比物"，i 表示"初期"，f 表示"结束"

DSC 很灵巧地开发出来以避免这些困难或使之定量地补偿它的影响。DSC 仪器有两种类型。最初的类型，从技术引伸出它的名字，被称为"功率补偿"型并由 Perkin-Elmer Co 发展起的(O'Neill，1964；Watson 等，1964)。

• p. 513 •

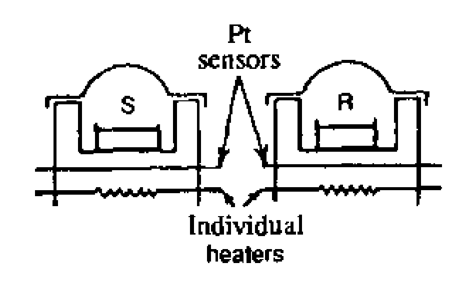
这个仪器的示意图如图 7-20 所示。发明的设想是把温度传感器、Pt 电阻温度计放置在一个电桥中，以保持 ΔT 值等于零。任何的不平衡可用来驱动系统中样品或参比部分的加热源。所需的保持桥路平衡的功率，正比于热容或焓发生的变化。功率对转变时间的积分给出样品和参比物之间的能量差。

如果功率给到样品上，过程是吸热的；如果功率给到参比物上，那么过程是放热的。功率给到样品上，有一个正的信号以使积分产生一个正的 ΔH 值和吸热过程相一致。这意味着符号规定在 DSC 和 DTA 之间是不同的。正的功率与一个负的 ΔT 值相关联，使得吸热峰在 DSC 中指向上，而在 DTA 中指向下。

• p. 514 •

第二种类型的 DSC 指的是以"热流"模式操作的。在操作方面，除了对诸如热传递和传感器的灵敏度与温度的关系等问题的定量补偿被仔细地装入有关的硬件和软件之外，它更类似于传统的 DTA。两种仪器足以能给出满意的数据。某些仪器有一个内置的转换开关，以便于以 DTA 或 DSC 热流式模式来操作。

表 7-3 列出许多通常由 DTA 和 DSC 研究的过程。作用的本质，即不管是吸热、放热，



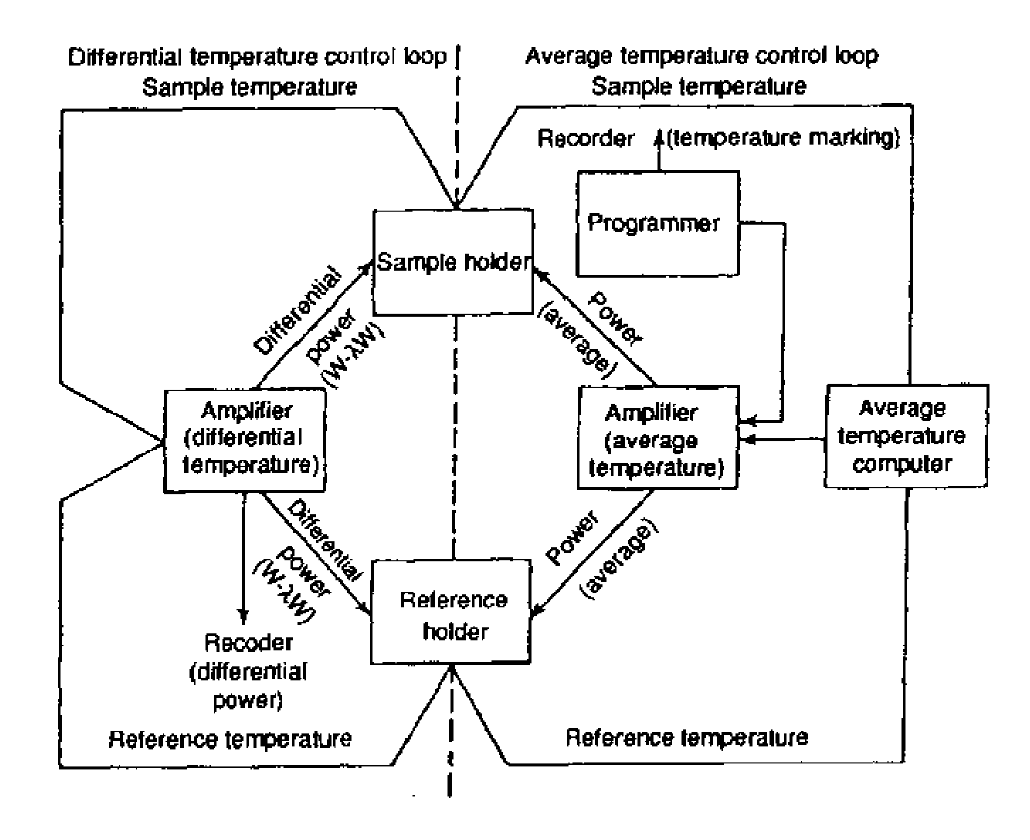


图 7 20　功率补偿式 DSC 仪器和操作图示

还是基线漂移也予以指明。亚稳到稳定的多数的分解和聚合反应是不可逆的。加热曲线与冷却曲线或一个再加热的曲线的比较作为所观察到的现象本质是经常有报道的。

表 7-3　用 DTA 和 DSC 检测的结果和当加热时它们的作用

转变	观测	反应	观测
一级相变	吸热	分解	二者之一
高级相变	基线上有台阶	液-固	二者之一
蒸发	吸热	固-固[a]	二者之一
熔化	吸热	聚合	放热
亚稳态到稳态	放热	化学吸收和催化	放热

[a]同时包括液-液或气-气反应[引自 Gallagher(1992a);JAI,Inc. 允许复制]。

可以把几种这样的过程描述在图 7-21,这就是玻璃的典型的 DTA 特征曲线。第一个明显的结果是基线的正的偏差,在玻璃转变时与 ΔC_p 相联系。随后是由亚稳态到稳态,非晶到结晶的转变的两个重叠的放热过程。这些有序相在高温熔化时引起两个吸热的过程。

合理的冷却速度只会显露与熔化物的结晶有关的两个放热过程。在这两个过程中可能存在很大的过冷，使得熔化和凝结曲线的起始点不对应。与原始的晶化峰和玻璃转变类似的过程不应该是可逆的。第二次加热仅能表示由于熔化产生的吸热峰。

· p. 515 ·

DSC 也可以通过与已知标准的、通常是蓝宝石(单晶 Al_2O_3)相比较来测定材料的热容 C_p。方法被概括在图 7-22。主要是对空盘、盘和样品、盘与参比材料比较功率强度的差别。比较的状况否定了必须测定仪器的常数。在图 7-22(b)中，样品和参比材料之间的相对位移正比于它们的质量和 C_p 的产物。

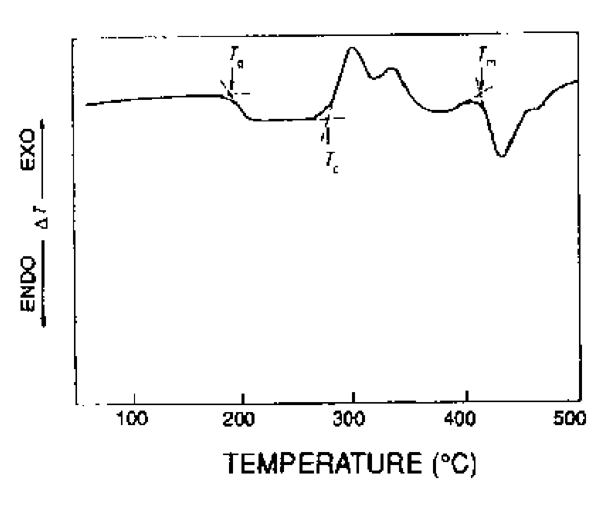
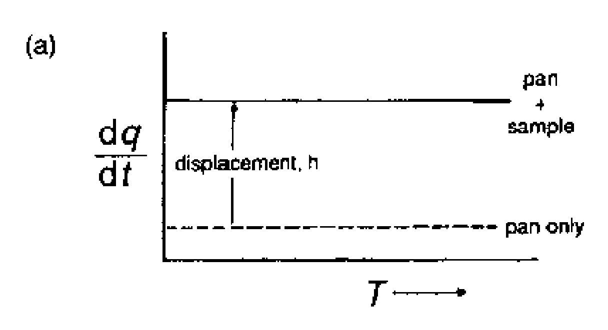
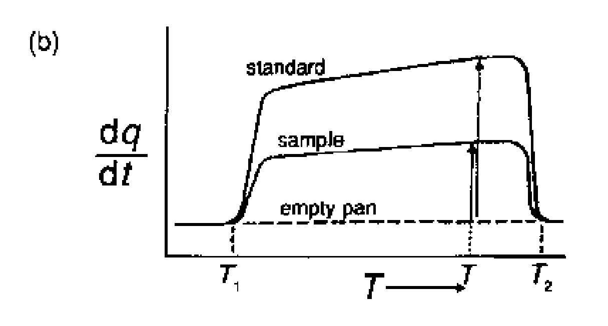


图 7-21 玻璃(0.5BeF_2，0.3KF，0.1CaF_2，0.1AlF_3)的 DTA 曲线，25mg 20℃ min^{-1} N_2 气中(Vogel 和 Gallagher，1985)





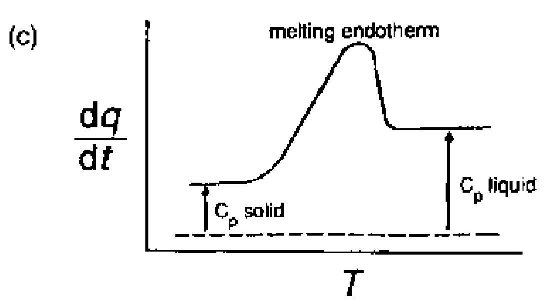


图 7-22 用 DSC 测量热容。引自 Brown(1988)，经 Chapman 和 Hall 许可复制的。(a) 基线的位移；(b) 用样品和用参比物的扫描；(c) 在 DSC 曲线上反应的 ΔC_p 的结果

图 7-22C 指出伴随某些反应的热容变化 ΔC_p，在基线上能够反应出来。存在许多另外的因素可能影响基线的性质，其中的某一些将在下部分讨论。重要的是取得意义明确的数据点以比较曲线和与其相关的事件的原因。建立正确的基线对于精确地测定峰的面积是重要的。

若干个这样的点在图 7-23 中予以研究。过程的开始伴随着曲线从基线的最初偏移，这是一个高度主观的计算并容易受放大程度的影响。外推的起始点即图 7-23a 中的 A 点，一般用来缓和这个变化。其它的曲线说明了测定基线的方法。对于这个主题的更多的信息，请查看一些最近的教科书，例如 Wendlandt(1988)、Brown(1988)、Wanderlich(1990)。

某些仪器具有通过调整硬件来校准基线的能力，全部计算机化的仪器，可以从实际的实验中扣除在接近相同的条件下测定并存贮起来的基线。

· p. 516 ·

7.3.2 实验参数、样品及气氛控制

$CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 的分解被用为图解 TG 的一个有代表性的分解。这个相同分解的 DTA 曲线如图 7-24。三个阶段可以清楚地与图 7-5 中的质量变化相联系。最初的过程是水从单水合物吸热损失形成非含水材料。

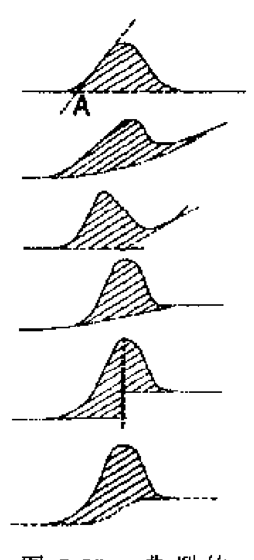


图 7-23 典型的 DTA 和 DSC 曲线图解确定基线的几种方法(经 JAI, Inc. 允许复制)

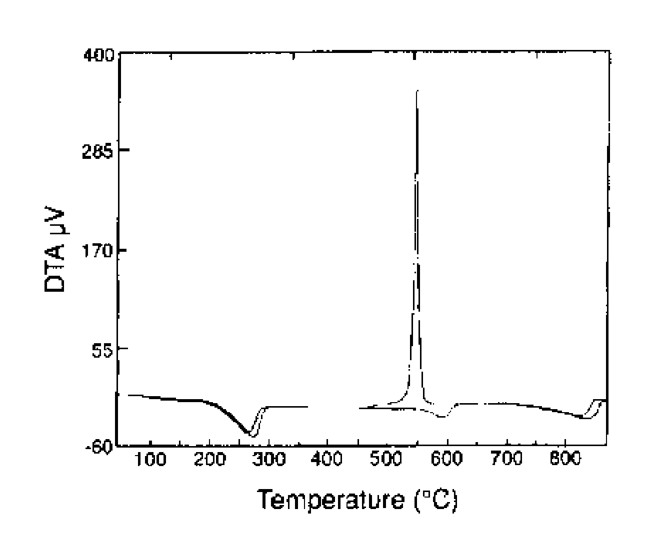


图 7-24 热分解 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 的 DTA 曲线，20°C min^{-1}，O_2 和 Ar[引自 Gallagher(1992a)；经 JAI, Inc. 许可复制]

对应于 CO 的损失和碳酸盐的形成的第二个阶段，提供了详细的资料。在 Ar 中测量的 DTA 曲线有明显的内禀吸热峰。在 O_2 中的曲线显示出完全不同的特性。由于 CO 在表面和微孔及粉末的空隙被氧化，它有很高的放热峰。这个高放热的氧化，完全掩盖了轻微吸热的氧化物的分解。

ΔT 信号不足以说明样品内温度的实际增加。大部分的热量消耗在气相中或辐射出去，特别是在一个敞开的容器中。正确的 ΔT 是几百度，正如由样品的红色辉光指示的那样。实质上有一种无法控制的热量损失情况。预测在 DTA 传感器的探测能力之内会出现多少个氧化过程是不可能的，这个取决于特定的 DTA 仪器的流动方式和热特性。

在分解过程中的最后阶段是 CO_2 从碳酸盐中损失而形成氧化物。这个像水化物分解一样，不包括氧化或还原，而是一个在任何一种气氛中的吸热过程。必须记住 H_2O 和 CO_2 两者的损失是可逆的过程，它们进行的温度依赖于反应产物在样品周围气氛中的分压。因此，气氛的选择和它的流速、方式和纯度是影响反应温度的因素。

表 7-4 列出影响观测到的 DTA 或 DSC 图形特性的因素。这些效应较强地相互作用着。例如在表的前三行中叙述的参数变化将确定怎样改变加热速率、表的最后一行影响结果。

• p. 517 •

样品、参比物和炉子之间的临界热迁移受下列因素影响：(1) 它们之间的物理分布；(2) 传感器的选择、尺寸和位置、结构材料，在确定这些重要的热联系中全都是决定性的因素。与传感器的灵敏度一道，这些因素决定了与吸放热过程相联系的峰的形状和大小。样品和参比物之间的热耦合越强，所观察到的 ΔT 越小，返回基线就越快，随之伴有反应过程的分辨率的提高。受篇幅的限制，对妨碍因素的广泛讨论请读者再查阅标准原文。

表 7-4　DTA 和 DSC 中变量的种类

结构-热链 传感器响应
气氛-反应-导热性
样品尺寸-装填-颗粒尺寸
加热速率-滞后现象

引自 Gallagher(1992a)；经 JAI，Inc 许可复制。

样品和气氛之间反应的特点已经较详细地叙述过，在周围及上方的气流流速模式过程的控制中起重要作用。气氛的热导是热源、样品和参比物之间的热联系中的一个重要的环节(Berg 等，1975；Caldwell 等，1977)。真空或低分子量的气体，诸如氢和氦的热学性能很不同于常压下通常的气体。同理，在高压中工作显著地改变系统的性能。

气流的相对湿度是决定水合物和氢氧化物的分解温度，以及其它惰性气体如氮的氧化能力的重要因素。为避免反应物气体，如氧、湿气和二氧化碳的残迹，需要仔细地维护管路。

样品尺寸和加热速率的影响，早在描述 TG 时已讨论过。不仅流动方式有可能影响气相与样品反应的能力，而且样品的形态也决定两相如何发生相互作用。样品堆积形态也影响热导率和临界的热耦合。用惰性材料稀释样品可用来控制尺寸的影响并有助于获得直的基线，特别是在稀释剂紧密地与参比材料相关的时候。

像在 TG 中那样，加热速度越快，在样品和传感器之间出现温度滞后的机会越大。当使用 DTA 和 DSC 时还需要考虑另外的一方面。由于吸放热发生在较短的时间周期中，ΔT 信号的幅值随加热速率的加快而增加，因此，在过程中变化速率较大，且信号较强。

表 7-5　DTA 和 DSC 的操作折衷方案

参数	最大 分辨率	最大敏感度
样品尺寸	小	大
加热速率	慢	快
样品-参照物	连接	分离
颗粒尺寸	小	大
气氛	高传导性	低传导性

引自 Wendlandt(1988)；经 Academic Press 许可复制。

系统的最佳化需要在操作参数和仪器的设计中有许多兼顾。为了获得最大的灵敏度、精确度和清晰度必须进行各种各样的校正。表 7-5 指明一些这样的考虑：用足够的样品仔细地研究，对于最初的实验，为了获得探测热效应小的过程的最大能力，使用了快的加热速率和大的样品；第二个实验，为了最好地分辨这个吸放热过程和更精确地测定与其相关的温度，使用了较小的样品和较慢的加热速率。

• p. 518 •

许多上述因素广泛地反映在市售的样品和传感器排布方式中。图 7-25 显示了某些不同的类型。它们适应一个样品尺寸和样品容器的范围以及显然不同的流动方式。大多数这样的装置使预热的气体围绕样品流动。

在图 7-25(e)中，气流直接穿过样品粉末，就像流化床那样，这使得在样品和气体之间

得以最大的相互作用，既简单地供给了反应物气体又清除掉生成物气体。缺点是细微颗粒可能被消除掉，同时当样品反应、烧结等等的时候流动速率会改变。这个影响会显著地改变基线。

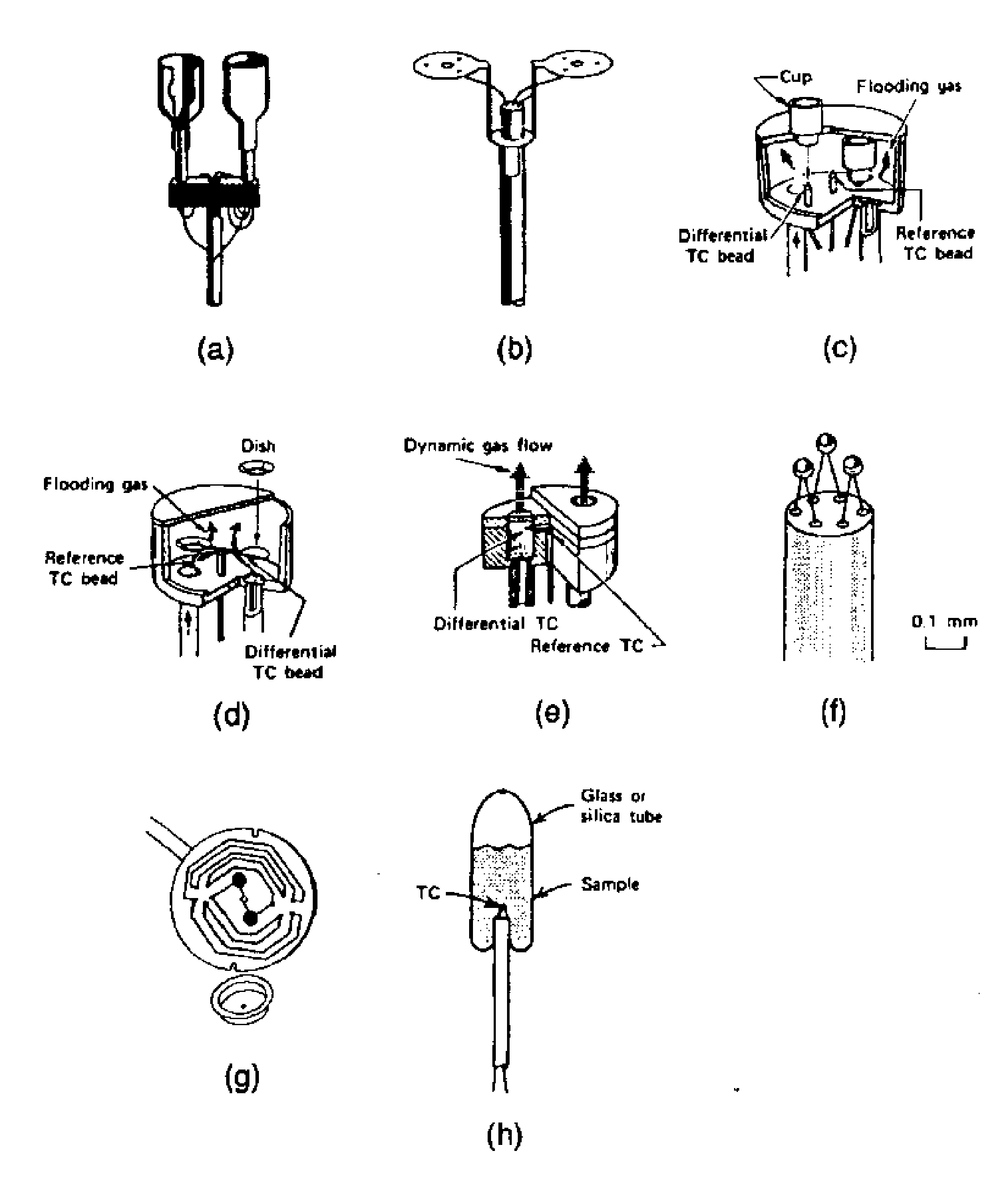


图 7-25 DTA 样品支架和传感器构造[引自 Wendlandt(1988)；经 Wiley Interscience 许可复制]

• p. 519 •

像在 TG 中那样既然挥发物的逸出不是最重要的问题，对密封的样品就有可能使用自生成的气氛。这容许模拟封闭的环境或在仪器中保护样品不受流动气体的作用。制造商们提供了密封的可包括大的压力或可简单地加压的不锈钢容器、以及冷焊的能支撑几个大气压的样品盘。许多种类的密封的样品容器已经由研究者开发出来。

一般的温度传感器是一个特定的热电偶，它应有足够的灵敏度，并对气体和其它与其直接接触的材料在所研究的温度范围具有化学上的惰性。这个传感器可以直接与样品接触，但最经常地是与样品支架或平台接触。若干个设计的例子如图 7-25(d)中的环形热电偶，在图 7-25(f)中的微型 DTA 和图 7-25(g)中的薄膜热电堆。

7.3.3 标准

温度和 ΔT 或 DTA 和 DSC 的能量轴的校正在使用专门的实验参数时显然是需要的。为此国际热分析协会(ICTA)的标准化委员会与国家科学技术研究所标准工艺国际协会(N. I. S. T.)共同发展了一系列合适的材料。这些专门的标准以固体$_1$到固体$_2$的相转变为基础(Garn, 1975)。这些和其它通用的标准被列在表 7-6 中。熔点用来确定现行的国际温标[见 Wunderlich (1990)或 Ouinn (1990)]。

表 7-6 DTA 和 DSC 的某些标准材料

熔点[a]			固态多晶型转变[b]		
材料	温度(℃)	焓(J/g)	材料	温度(℃)	焓(J/g)
In	156.5985	28.42	KNO_3	127.7	50.48
Sn	231.928	59.2	$KClO_4$	299.5	99.32
Pb	327.502	23.16	Ag_2SO_4	412	59.85
Zn	419.527	112.0	SiO_2	573	12.1
Al	660.323	400.1	K_2SO_4	583	48.49
Ag	961.78	104.7	K_2CrO_4	665	51.71
Au	1064.18	63.7	$BaCO_3$	810	89.00
Cu	1084.62	205.4	$SrCO_3$	925	133.23

[a] 1990 年国际温度标准和 Hultgren 等(1973)关于焓标准；[b]NBSICTA 关于温度的验证 GM-758，GM-759，GM-760 和 Barin (1989)关于焓的验证[引自 Gallagher (1992a)；JAI，Inc 允许复制]。

• p. 520 •

看来在温度高于 700℃以上测定的校正因子对于两类标准是有某些差别的(Zhong 和 Gallagher, 1991)。金属的熔化比预测的温度低一些。两类标准之间差别的特殊原因现在尚不清楚。对于熔点，纯度是一个较大的因素，在高温时辐射能力变得更重要。建议在高温校正时，使用最接近实验样品的标准类型。

DSC 和 DTA 之间的差别是 DSC 更适合于测量焓值。需要时 DTA 也可以用来估算 ΔH 值。在标准化的条件下所做的定标曲线用来提供把 DTA 的峰面积转换为能量的系数。这样的校正曲线的例子如图 7-26 所示(Zhong 和 Gallagher, 1991)。灵敏度随温度增加而减少是引人注目的。代表两种类型标准的点在表 7-6 中给出，为此没有任何理由区分两类标准之间的差别。

7.3.4 特定应用

DTA 和 DSC 有大量的和广泛的用途，从定性分析到定量分析及许多与过程有关的应用。DSC 和 X 射线衍射以同步模式观察聚乙烯的结晶熔化和熔融(Crowder 等，1984)。它广泛地应用于药学和有机化学工业中的纯度分析(Morros 和 stewart, 1976)。使用 DSC

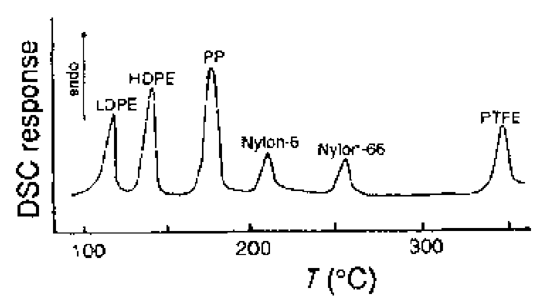


图 7-26　塑料废品样品的 DSC 曲线。引自 Brown(1988)；经 Chapman 和 Hall 许可复制的。LDPE：低浓度的聚乙烯；PP：聚丙烯；HDPE：高浓度的聚乙烯；PTFE：聚四氟乙烯

提供本质上定性的指纹型的信息的例子见图 7-26。在收集的塑料碎片中，每种组分的熔点可以用来指明材料的存在(Brown，1988)。

· p. 521 ·

以一个更定量的方法，三聚物和聚醋酸乙烯脂的多元混合物的结晶温度或玻璃转变温度可以用来确定混合物中每种成分的相对含量(Anderson 等，1979)。图 7-27 显示晶化温度的线性降低为 PVC 含量的函数。玻璃转变温度以一个光滑的非线性的形式增加，从 −34 C 的三聚物到 86 C 的 PVC。

分解峰下的相对面积用来测定铁存在的比例，如在 feroan 白云石中的碳酸盐矿物、铁白云石或菱铁矿(Warne 等，1981)。使用 CO_2 作为气氛，由于分解的可逆特征，所以增加了单独峰的尖锐度和间距。在图 7-28 中的一系列混合物的 DTA 曲线表明可以检测仅仅 1wt. %任何一种矿物存在于其它矿物中。

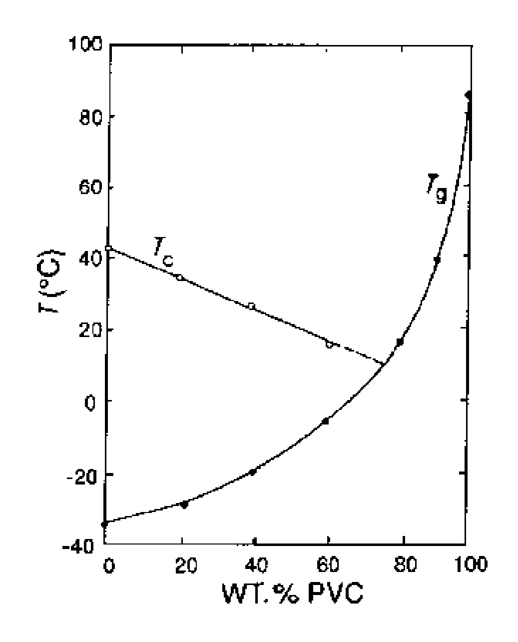


图 7-27　晶化温度 T_c 和玻璃转变温度 T_g 为三聚合物和 PVC 混合物的 PVC 含量的函数(Anderson 等，1979)

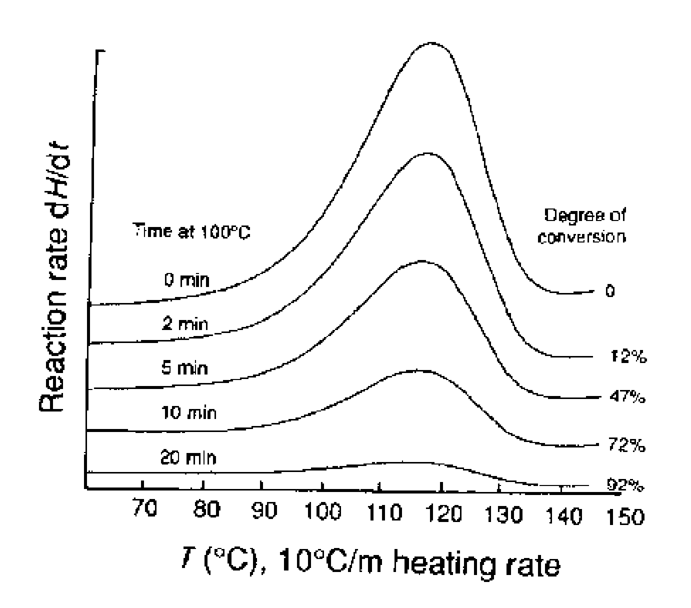


图 7-28　在 100 C 不同时间的树脂固化程度评价的 DSC 曲线(Swarim 和 Wims，1976)

铌酸锂 $Li_{1-x}NbO_{3.0-0.5x}$ 中的二级铁电体相变表现为阳离子空位浓度的函数，并在晶体生长中用来确定相应的组分(O'Bryan 等，1985；Gallagher 和 O'Bryan，1988；Gallagher 等，1988)。阳离子空位含量可直接与 Li 缺乏的程度 X，或异价的离子取代的程度，例如 Ti^{4+}，Mg^{2+} 等等相关。

图 7-29 是一个转变温度为阳离子空位浓度的函数的图示。相关性是线性的，并不依

赖于空位。有一个临界的空位含量，在超过这个范围结构时不可能再存在并促进异价的取代，或 Li 缺乏导致第二相形成。恒定的相变温度 963℃表明达到了那个临界浓度。

DTA 广泛用于测定相图。在许多合金系中可利用液相线温度作为一个分析手段来测定合金的成分。铅锡系统是特别重要的，因为它可用为软焊料。在电路板生产中焊料常用电镀法来沉积。能够考虑到成分的变化可能由过程变量，如电流密度、温度、电镀槽液的损耗等等引起。DSC 用来测定一小部分沉积物的成分以跟踪其变化并有助于优化过程(Kuck，1986)。

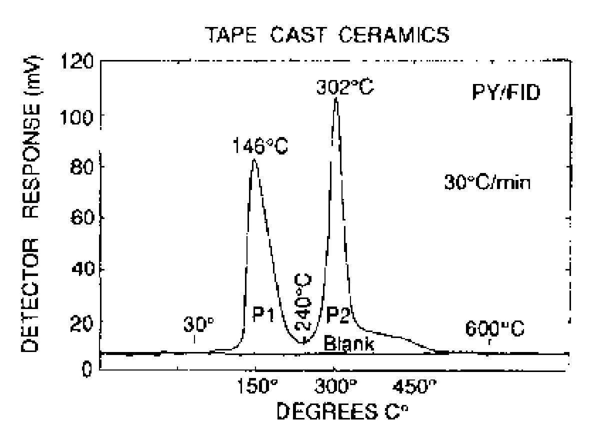


图 7-29 用火焰电离探测器得到的带材铸造干陶瓷浆的 EGD 曲线(未发表 Gallagher 和 Ruska Co.)

• p. 522 •

上面的例子涉及到用转变温度获得分析资料。为此目的也利用热吸收或放出的数量。评价高压氢化所用的催化剂就是这样的一个例子。Kosak(1976)用高压 DSC 的放热面积估算氢化作用反应的程度。在指定的条件下峰面积被用来确定最佳催化剂-支持系统和此后用作控制质量的工具。

与未固化树脂残留物的交联相关的放热被成功地用作热固过程中最初固化度的灵敏的指示器(Swarim 和 Wims，1976)。图 7-28 表明如何根据残余的放热与完全反应的放热相比较来测定残留的未固化树脂的数量。在测量 DSC 曲线之前，使树脂在 100℃等温的不同时间内，与完全反应的那种比较，残余峰的面积可指示未固化部分的分数。据说在 0 到 98%固化的范围内的精确值是可以得到的。

光致固化的出现导致 DSC 仪器的改进，以允许把样品和参比物室两者暴露到可控的辐射源下。对两个单元用匹配的辐射能，可能精确地跟踪光致固化过程。光的波长可以被扫描，以便测定频谱与光化学的相关性。等温的研究可以用来评价过程的动力学。

DSC 或 DTA 仪器可以用于检测放热转变的开始，具有相当大的精确度和灵敏度。这曾被用到测定气相与样品表面的作用。许多材料，特别是电绝缘材料的氧化老化，与各种抗氧剂的影响一起被研究过(Bair，1980)。同样，催化活性的开始可以被检测并有效地用于屏蔽潜在的催化剂(Gallagher 等，1976)。用这些技术也可以有效地研究各种填加剂、催化剂或气流的毒害效应。

7.4 放气分析与检测

7.4.1 采样条件

EGD 和 EGA 的区别在 7.1 节前言中已指出，即 EGD 指的是对放出的挥发性物质的定性检测，而 EGA 适合于确定被放出的特定的物质，可能的话，给出其定量值。另外需要指出的是，在测定跟踪诸如 O_2，H_2，CO_2，H_2O 等活性气体的消耗时，EGA 和 EGD 具有同样的效果。在这种情况下，也许像"耗气分析"(CGA)这样的词更合适些。

在很多场合中，EGA 和 EGD 被设计成能用做具有温度控制和所有其它功能的独立的设备。常见的是用在同步状态接收自 TG、DTA、DSC 甚至是同步 TG/DTA 的输出的载体气流。

• p. 523 •

气体采样的特有方法取决于具体的传感器的特性以及所需的灵敏度。当灵敏度是主要问题时，经常需要通过一段时间的收集来积累样品并分时段来分析。当分析仪器必须移开或太贵重而不能专用作 EGA 时也采用收集样品的方法。收集起来的样品可以在更方便的时间拿到仪器上分析。

如果分析仪器是专用的行扫描仪器，则采样速率取决于仪器的特性和气相的转变速率。一些分析方法，如气相色谱法，在操作上本来就是不连续的。另外一些方法，例如 FTIR，可根据适合于要研究的特定问题的采样频率，能够连续或不连续采样。

影响这种选择的因素是：(1)气流成分的转变速率；(2)数据采集系统的存储容量和速度；(3)扫描一定范围的波长或质量数等所需时间。最后一个因素是高度可变的。如果放出的物质是未知的，为定性确定放出的物质，则一般地需扫描一个较宽的范围。一旦做完这个实验，就可做另一个实验，即用更快的方法只测量相关的波长、质量数等。

无论是直接反应或者是分析干涉，都必须考虑载体气体和产物气体的相容性。相似结构的材料不会通过吸收、催化等改变其成分。很多放出的气态产物只是在其反应温度才有一个显著的气压，所以，它们在到达传感器之前容易凝聚在排气系统的较冷的部分，为此，经常需要加热传输管道。

“同步”信号间的滞后受控于气流的空间速度。减少样品和探测器间的容积或增加气体的流速将会缩短滞后并增加直接相互作用。然而载体气体的流速不能无限地增加，因为这通常会影响 TG，DTA，DSC 等的噪声高低或灵敏度，并稀释放出气体的浓度。

热分析测量可在一个宽的气压范围内进行。前面的讨论集中在接近大气压的条件下测量，气体分析仪和其它热分析设备有需要不同气压条件的情况。常见的实验包括使用需要 10^{-3}Pa 或更高真空的质谱仪。为此设计了多种通道连接装置，其中的一些将在下一部分讨论质谱仪时介绍。当条件不能达到最佳时，建议分开进行测量。

7.4.2 探测器与分析器

• p. 524 •

有多种常用的探测器，它们是基于气相的物理性质，而不是取决于气体的化学特性。如果系统是静态的，也就是说，没有流动的气氛，那么压力和体积都可用作 EGD 的探测器。前面图 7-7 描述的设备就是这种方法的一个例子。气体密度可用作流动系统中的探测器。像氦这样的载体气体会使信号变得最大。导热性是一个很好的选择，因为它具有测量的灵敏性和快速有效性。如果反应包括的特定性质是已知的，则这些方法也可以成为定量分析工具。

用于 EGD 的其它方法更具有选择性。基于所研究问题的性质这可能成为长处或缺点。宽带光的吸收或发射曾被成功地应用过。采用过滤片可缩小范围并增加灵敏度。气溶胶也可以用这种方法测量。

火焰电离探测器是从气相色谱法改进而来，它对有机物十分灵敏。图 7-29 是用于带

材铸造的干陶瓷浆的 EGD 曲线。在最后烧结之前，有机溶剂、粘接剂、增塑剂、润滑剂、表面活化剂等必须仔细清除。曲线清楚地指出干燥后残余的有机材料清除的两个阶段。

另一种 EGD 可选的途径是废气通过能吸收特定种类(酸性或碱性)气体的液体或固体。吸收剂可对应吸收一种特定气体，或某一特定种类的气体，并已知其中只有一种在气流中。在这些条件下，这种方法可用做定量的 EGA。

有多种市售的用于气流量分析或环境监测的气体分析仪可以容易地改装成 EGA。露点测量可用于确定样品失去的水分或者像氢还原氧化物这样的反应所形成的水分。图 7-30（Gallagher 和 Gyorgy，1980）中比较了水合氢氧化钡热分解的 EGA 曲线与同步 ETG 曲线。它们符合得相当好，而且通过露点与流动速率相结合可给出定量信息。

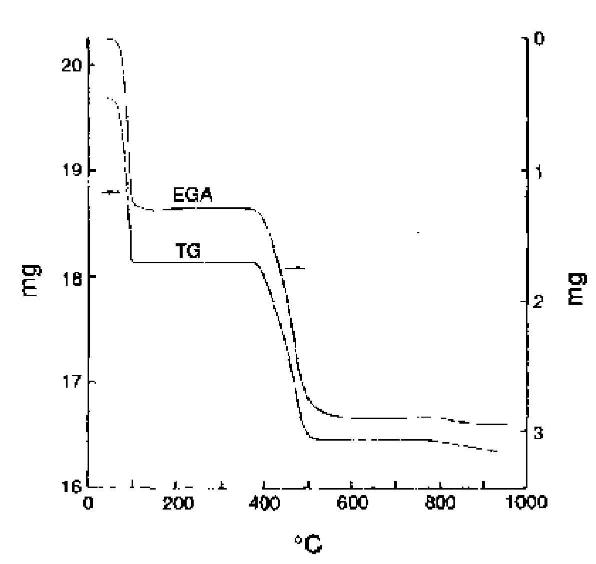


图 7-30 水合氢氧化钡水分散失的 TG 和 EGA 曲线的对比(Gallagher 和 Gyorgy，1980)

氧的析出或其在气体混合物中的消耗可用标准氧分析仪来测量，这种分析仪是基于在高温下特殊陶瓷器件中产生的电动势来工作的。只要起始氧分压低到能在反应期间发生明显的变化，实验中放出的气体通过这样的器件将探测到这种发生的变化。

研究氧化-还原现象时，把氧分析仪用于分析放出的气流是个好方法。由于加热时系统的放气和即使有轻微的渗漏也会产生的气体流过时的吸气现象，使低的氧分压很难保持。这种方法也可以用于检查源气体的纯度。

• p. 525 •

放射热分析(ETA)是一种独特形式的 EGA，它是基于样品加热时放射气体的放出进行分析的(Balek，1987)。原生放射性同位素^{228}Th 或^{224}Ra 是在合成时被引入样品的。放射性^{220}Rn 由 α 衰变形成并被样品捕获。另外，样品可用离子注入法进行示踪。

在加热过程中，放射性气体以一定的速率放出，这个速率受反应、转变、表面积变化、气孔等因素的影响。气流的放射性是使气流通过计数器进行高灵敏的监测。图 7-31[1)]中比较了 $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ 分解的 DTA，GEA，ETA 曲线(Balek，1969)。第一峰对应于水的逐步失去。350 C 左右的中间峰对应于草酸盐分解为非晶或微晶氧化物。最后一个峰是由于氧化物中非晶到晶体的转变。

商品化的仪器可用作 ETA 而且对这种方法的兴趣正逐渐增加。已经观察到在单晶钨的不同的晶体学方向放出放射性气体的速率不同(Balek，1987)。这种方法也被 Ishii 等人进一步用于研究许多氧化物的活性。

有两种分析方法因其具有可检测和分析许多气体的普适能力而广泛用于 EGA。

1） 原文有误，无此曲线。——译者注

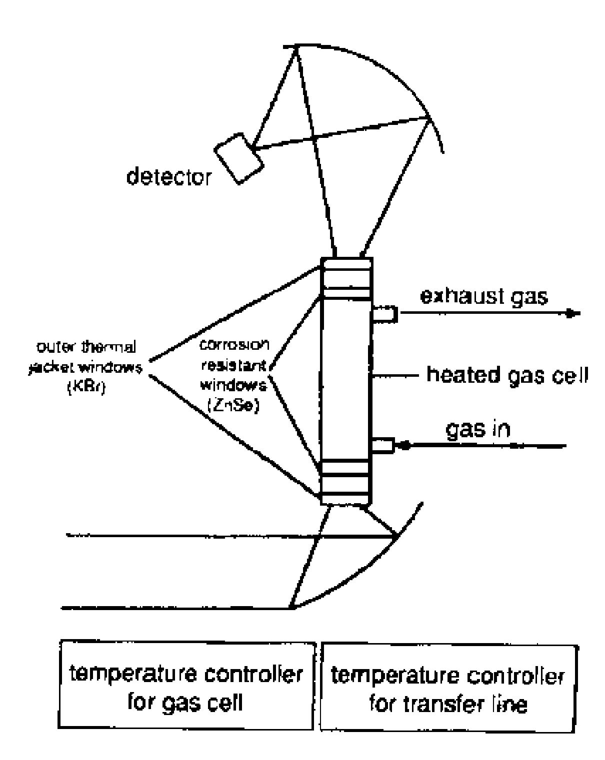


图 7-31 用于 EGA 的 FTIR 加热气体室示意图（Bio Rad Co.，Digilab Div.，Cambridge，MA. 允许复制）

FTIR 没有质谱（MS）灵敏和通用，但它使用简单、价格低廉。气相色谱的使用至少在实时分析中没有这么广泛，这是由于其分析需要时间。但也有成功使用的例子，例如它曾和 DSC 结合使用，用于测定 CO 通过催化剂筛网的氧化程度（Gallagher 等，1976）。

图 7-31 给出了适合于 EGA 的加热室的结构。加热的熔凝石英管用于连接加热室和热分析模块。加热室的窗和壁加热到 200℃以上，管道加热到稍低的温度，以防止材料沉积在 FTIR 室中。

• p. 526 •

图 7-32 是 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 样品分解的结果曲线。这些曲线是图 7-5 和 7-24 描述的相同的同步研究的一部分。图 7-32a 所示的红外吸收总的积分强度依赖于逸出的特定物质的吸收指数。因此，挥发物的相对数量不能像在 DTG 曲线中那样可以直接得到。与图 7-5 中的 DTG 曲线相比，在这个例子中，水的吸收峰比其它的弱并且第一峰没有充分的代表性。

图 7-32(b)、(c)和(d)所示的曲线是取自对应于图 7-32(a)中的三种主要逸出物的峰的位置的 FTIR 扫描曲线。第一峰对应水蒸气的谱线。EGA 特别有用的信息由第二峰谱线给出，此峰代表无水草酸盐的分解放出 CO。除 CO 外大量的 CO_2 也放出来，这揭示了发生反应的不均匀程度。

• p. 527 •

从热力学上考虑，CO 在 800℃以下是不稳定的，将转变为 CO_2 和 C。这个反应发生的程度取决于系统的催化特性，并且是不可预测的。EGA 指出在这个特殊的例子里不均匀性已达到十分严重的程度。这里必须注意的是，由于各个红外波段强度的不同，表观相对数量将与实际值发生偏差，在这个点上依据沉积的碳的数量不同，粉末是灰、黑或棕色的。在氧化性的气氛中，这种不均匀性不会发生，因为放出的 CO 马上会被气氛中的氧所氧化。图 7-32(d)示出分解的最后一步，碳酸盐的热分解放出 CO_2。

FTIR 比 MS 优越的地方是其解释通常比较容易，而且测量不需要真空。FTIR 在有机材料和聚合物的研究中尤为有用。

质谱仪和热分析模块之间的连接装置由于两个模块的工作压力不同而复杂化。Wendlandt（1988）和 Langer（1980）描述了几种用于完成各种各样的环境连接的技术。然而当同步测量也在真空中进行时连接装置就简化了。在那种情况下的主要问题与 FTIR 面临的相同，就是防止样品与检测器之间的凝结问题。加热传输管道仍是最可行的途径。

这个问题可以基本解决。为了解决这个问题，可以采用 MS-EGA 分别测量，这样样品

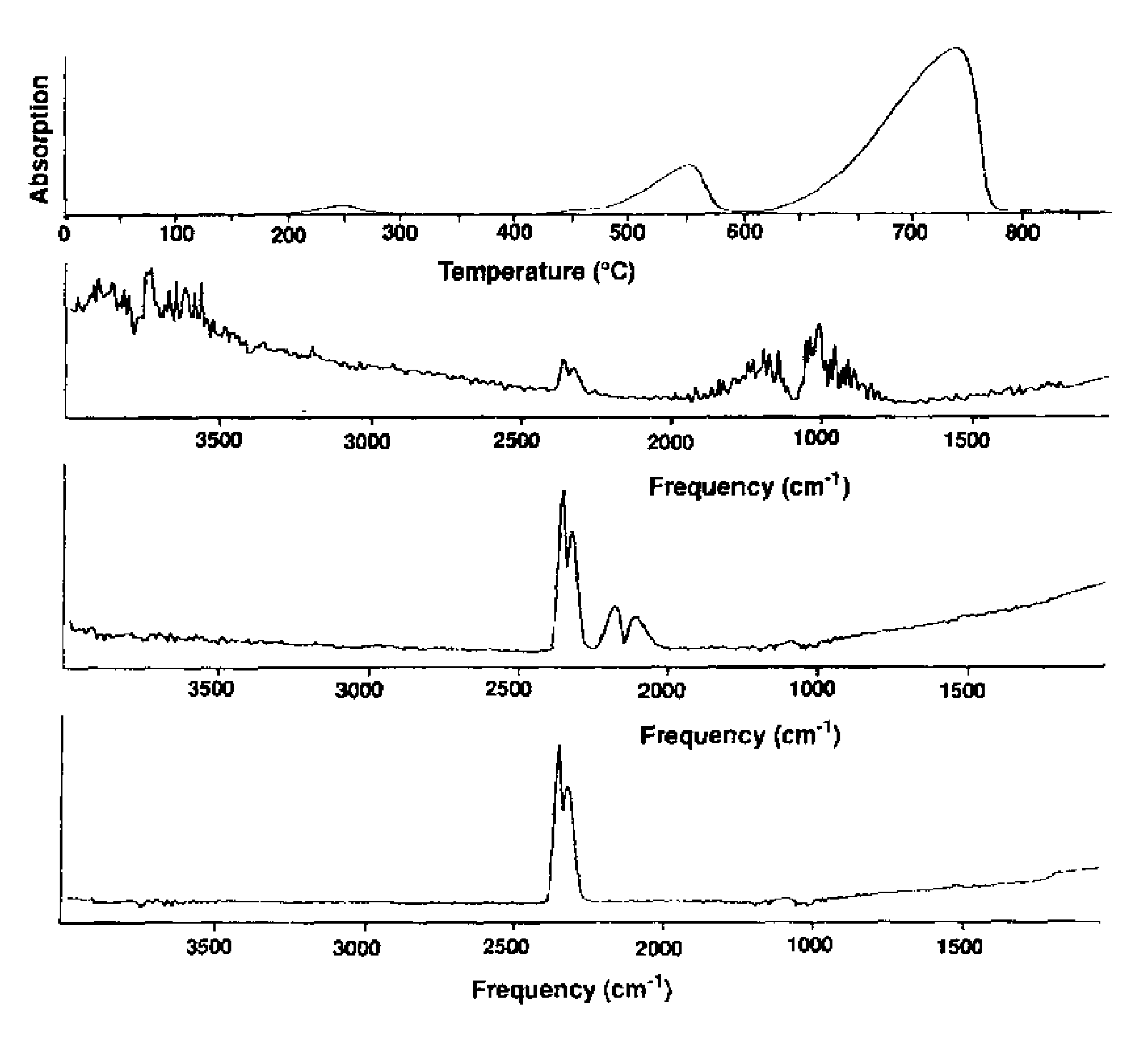


图 7-32 在氩气中 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 热分解的 FTIR 分析的 EGA 曲线，20℃/min，Ar[引自 Gallagher (1992a) JAI，Inc 允许复制]

可直接在真空系统中加热，同时用短的直线光束照射样品形成质谱的电离元素。

图 7-33 是以 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 的热分解为例子，给出这个系统的结果。图 7-33 的特征同图 7-32 相似。第一条曲线是总的离子数，代表质谱扫描的整个范围的积分强度。三个主要的峰仍然是明显的。

图的另外三个部分是连续记录的指定峰强度随温度变化的曲线。另一方面，在图 7-33(a)中每个峰的最大值处所做的扫描也可以如图 7-32 中那样来记录。质谱分析的一种复杂的情况是在质谱的峰中不仅有原来的父物质，还有在电离过程中产生的许多子物质，所以必须考虑放出物质的“分裂花样”。例如，图 7-33(c)所示的 CO^- 的曲线包括从 CO_2 来的和从 CO 与 N_2 起源的总量。

在图 7-32 和 7-33 两图中都可以选择特定的波长或原子质量单位，扫描限定在这些特定的值，以便积累更多的作为时间函数的点，从而得到更为光滑、更为详细的图形。通常在使用粗扫描清楚地确定放出物质之后再做这个实验。

· p. 528 ·

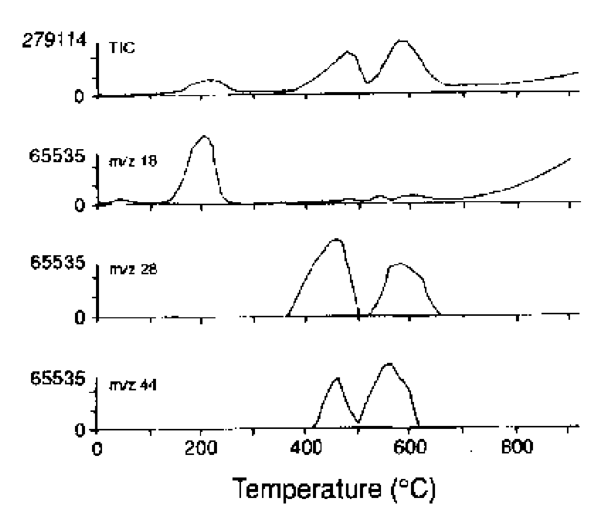


图 7-33 在真空中以 20℃ min^{-1}的速度加热时 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 热分解的质谱分析用的 EGA 曲线(Gallagher，待发表)

这种方法的另一种变化是用激光加热位于分离室中的样品,分离室中可以为一个大气压,并且使蒸气通过差压节流孔进入质谱仪的真空中(Lum，1977)。气流可被打碎,用锁相放大器使对父-子分裂的解释变得容易并对背景进行修正。图 7-34 是这种装置的示意图。

图 7-35 给出了这种仪器测量结果的一个例子,这是酚醛环氧树脂,一种通用的半导体密封剂的分解曲线(Lum 和 Feinstein，1980)。像图 7-33(a)中一样,TIC 代表总的离子流。为这种仪器专门设计的软件可以使数据以方便的三维形式来表达,其中几条曲线根据它们的父物质标出 。

· p. 529 ·

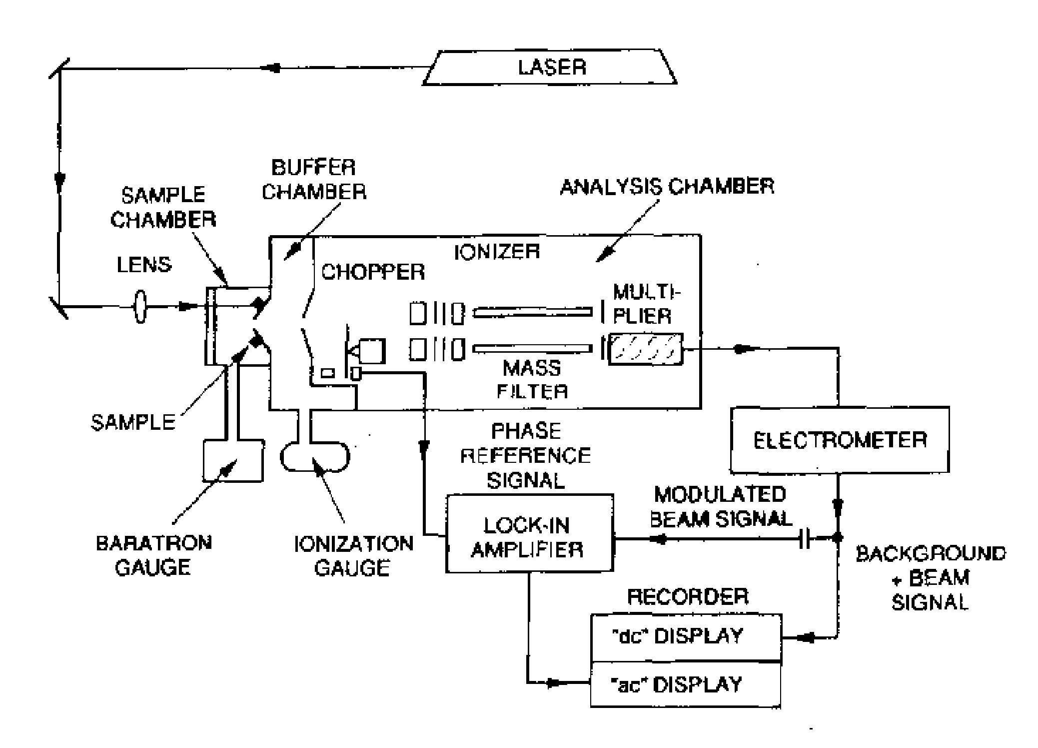


图 7-34 激光加热示差增压的 MS-EGA 设备(Lum，1977)

图 7-36 是一个相似的用于同步 TG-DTA 仪器上的差压接口(Kaisersberger，1980)。这个在同步 TG-DTA-EGA 上得到的结果同前面描述的 FTIR 的结果相似。在这个例子中,接口的外壁直接放在加热炉中,因此温度比较高,接近于分解温度。任何气氛都可流过样品,只要具备足够大的实验空间。然而与直接装在真空中的分离系统相比灵敏度降低了。为了产生一束在到达质谱仪之前与壁发生最低相互作用与碰撞的分子束,这种差压系统中出口的调整是要求很高的。

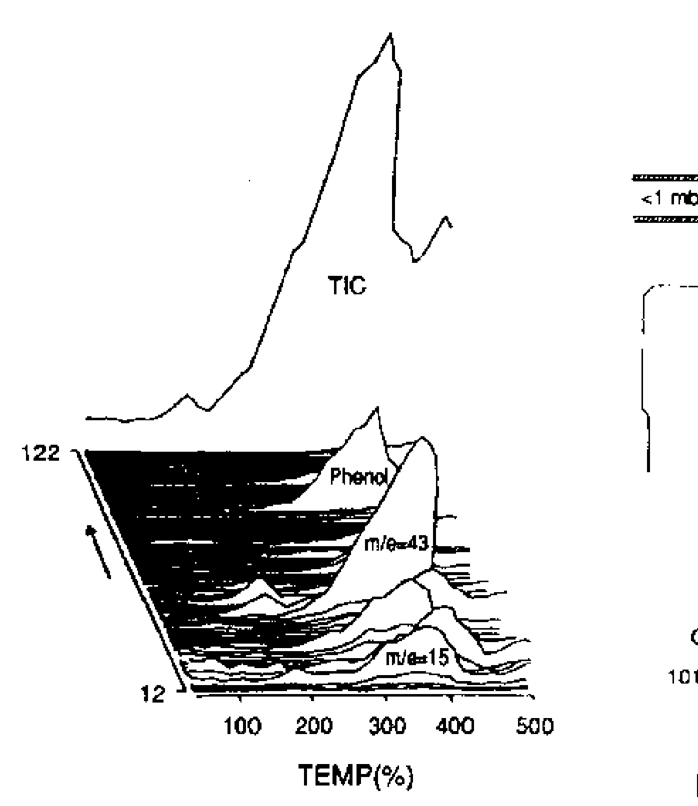


图 7-35 酚醛环氧树脂分解的 MS-EGA 曲线(Lum and Feinstein，1980)。*m/e* 为电离试样的荷质比

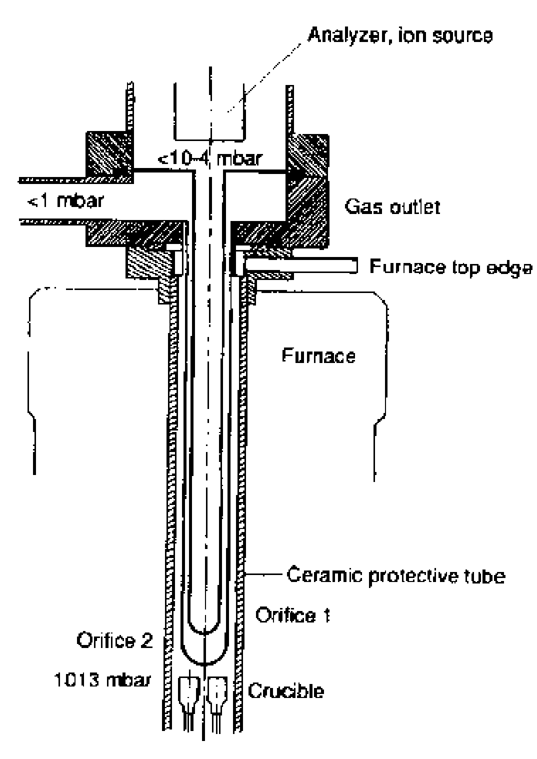


图 7-36 同步 TG-DTA MS-EGA 设备(Kaisersberger，1980)

7.4.3 特定应用

复杂氰化物的 EGA 测量是 EGA 在无机化学中应用的典型代表。稀土的六氰合铁(Ⅲ)酸盐或铵稀土的六氰化铁(Ⅱ)酸盐在空气或氧中的热分解是制备化学计量比的稀土正铁氧体的一种最好方法(Gallagher，1968)。在进一步的工作中使用各种技术来获取分解过程的详细信息(Gallagher 和 Schrey，1968)。

然而，关于分解初期结晶水与复杂氰离子形成稀土的氢氧化物和氰化氢的水解反应这一重要步骤，仍需 EGA 提供主要线索(Gallagher 和 Prescott，1970)。EGA 还给出氰随着三价铁还原为二价铁而失去，当六氰化铁(Ⅱ)酸盐分解时没有氰放出。

在复杂的铂的氰化物分解过程中，氰的放出也意味着发生了还原过程(Gallagher 和 Luongo，1975)。用 EGA 探测砷酸二氢铵中氮的放出是五价砷被铵离子还原的证据(Gallagher，1976)。如果不使用 EGA 仪器要获悉与这样复杂的氧化-还原反应相关的特殊转变常常是困难的。

• p. 530 •

还有许多 EGA 应用于矿物学和地球化学的例子。Morgan(1976)同时给出了几种不同的 EGA 技术来研究寒武纪页岩的分解。用不同的探测器件测量了 H_2O、CO_2 和 SO_2 的放出与温度的关系。其它的例子在 Morgan 等人(1988)的一篇简短的综述中曾有过叙述。

Mackenzie 和 Cardile(1990)对氧化镍与不同的氧化铁和含有铁与钛的矿砂的反应进

行了详细的研究。与其它技术一道发现镍铁氧体与磁铁矿的形成伴随氧的放出。

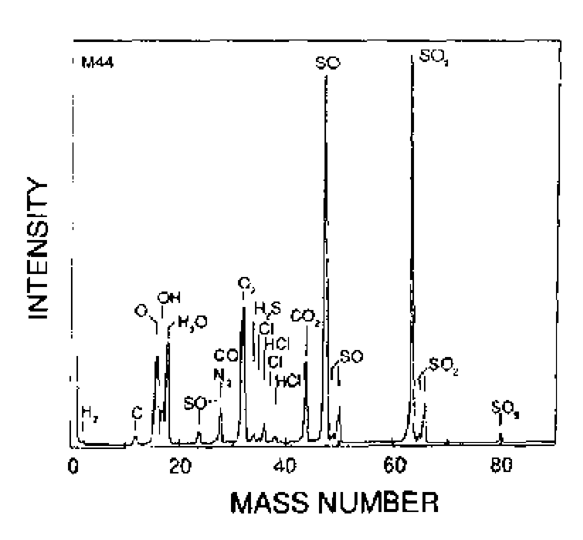


图 7-37 在大约 530℃,在腐蚀的铜金属上做的 MS EGA 扫描(Nassau 等,1987)

石棉是一种相当重要并具有技术价值的矿物。有人建议用 TG 和 DTA 来分析石棉和六种与沉积石棉天然共生矿物的混合物(Cossette 等,1980)。已经制成这样的模样,它能包括 TG 和 DTA 曲线以便将与各个矿物分解相关连的各种温度区间分离开来。由失重可以确定每种矿物的相对数量。可是,在这个过程中,EGA 揭示出在碳酸盐和氢氧化物矿物分解之间的几个区域中有相当多的重叠(Khorami 等,1984)。因此,这种方法从没被广泛接受。

铜金属上受腐蚀产生的绿锈已经用 EGA 表征(Nassau 等,1987)。用这种方法比较了从屋顶和从最近重新磨光的自由女神像上取得的铜,在 530℃所做的质谱扫描的一个例子如图 7-37 所示。

显然绿锈或腐蚀层由几种组元组成。至少有氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐和氯化物存在的证据。可通过比较绿锈或腐蚀层的 EGA、X 射线衍射结果和各种纯的矿物子化合物的 EGA、X 射线结果来具体确定组元。

除腐蚀研究之外,另一个得益于 EGA 的冶金学领域是氧化物还原成为金属。许多研究表明外加磁场会影响金属氧化物被氢还原的速率,见 Rowe 等(1979)的例子和其中的参考文献。这些研究通常通过 TG 进行,因此必须考虑与样品的运动和极细粒子的磁性质的变化相关的问题。使用 EGA 分析反应过程中形成的水蒸气则就不会遇到这样的困难。

• p. 531 •

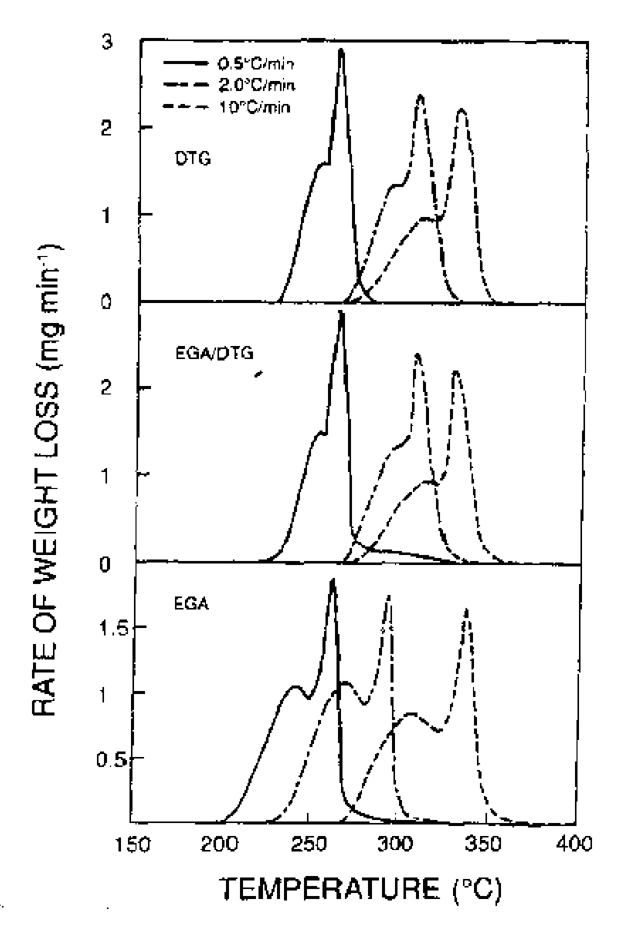


图 7-38 H_2 还原 NiO 的 DTG 与 EGA 曲线比较(Gallagher 等,1982)

图 7-38 中比较了还原过程的同步 DTG 和 EGA 曲线,依据失重和气流露点得到的(Gallagher 等,1982)。EGA 曲线也显示了由分离的 EGA 装置得到的数据,分离的 EGA 可随后放入电磁铁的两极之间来研究磁场对还原速率的潜在影响。定

性上看三组曲线是十分相似的。由于加热速率的不同造成表观反应温度的漂移也是明显的。

使用几种氧化物在强磁场中所做的实验没有发现磁场对还原速率有任何影响(Gallagher 等,1981;Rowe 等,1983)。图 7-39 给出了 Fe_2O_3 的一系列实验结果。曲线表明反应没有受到磁场存在的影响。

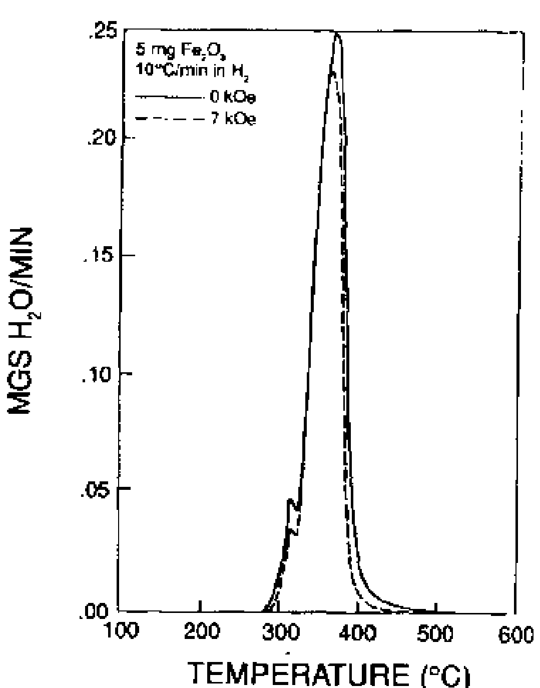
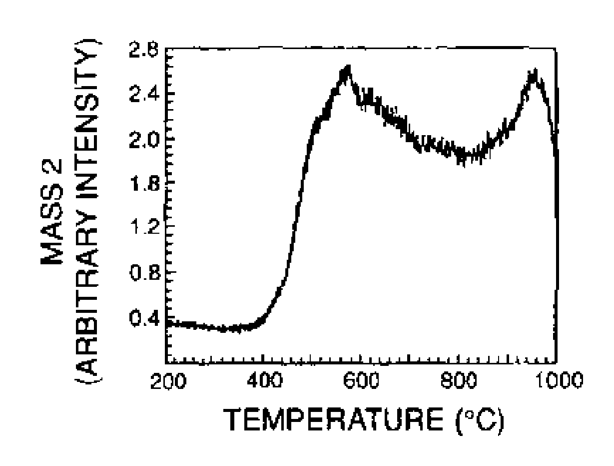


图 7-39 H_2 还原 Fe_2O_3 存在和不存在外加磁场条件下的对比(Gallagher 等,1981)

薄膜由于其样品数量十分少而很难用其它热分析技术来分析,而质谱以其高的灵敏性可用来做薄膜的 EGA。薄膜在大规模集成半导体技术中具有特殊的重要性。薄膜可用几种方法制造。溅射是一种常见的方法,常常会有少量用来使靶蒸发的离子留在薄膜中。氩气是用作此溅射的最常见的气体,被捕获或被吸收的氩的量是重要的。它的变化强烈地依赖于溅射过程所用的实验条件。MS-EGA 和卢瑟福背散射已成功地应用于确定 GdCo 非晶磁性膜中氩的数量,并建立了其性质、氩含量与溅射条件的关系(Hong 等,1986;Bacon 等,1986)。



大规模集成电路在高温下封装在硼磷酸玻璃内的过程中,已证实有氩气放出并导致产生气泡,使下面的 $TaSi_2$ 膜失去粘合力,已经用 EGA 研究了放出氩气的温度分布和相对量(Levy 和 Gallagher,1986)。图 7-39[1]中在大约 1000℃有氩逸出反映了这个问题,这正是密封玻璃流动的温度。图 7-39 在接近 300℃有一个峰是由于 TaSi 膜由非晶向晶态转变引起气体放出。改善溅射条件,并且 EGA 用于最佳条件,可使氩气吸附得最少。

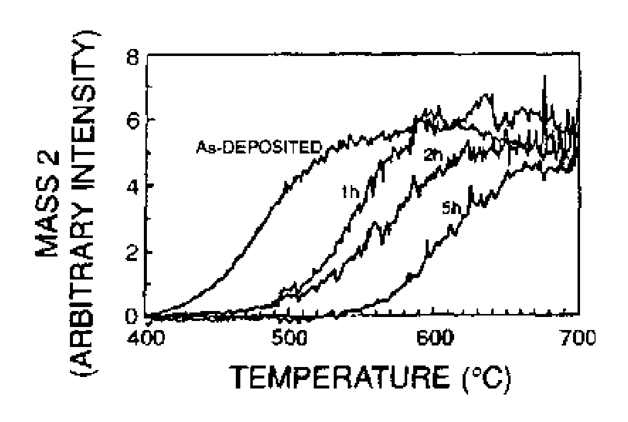


图 7-40 以 20℃ min^{-1} 的速度加热时 BN 薄膜中氢的 EGA 曲线(Duncan 等,1988)

氢是通常被捕获和结合在薄膜上的另一种气体。氢的来源为化学气相沉积(CVD)或等离子沉积过程开始时的化合

1) 原文温度标注有误。——译者

物。多晶硅中的氢对电性能有极大的影响。吸附到薄膜中的氢的含量通过 EGA 测得，其主要是由沉积过程中的温度决定的。

• p. 532 •

在 X 射线金属版印刷过程中 BN 薄膜作为光掩膜引起了人们的兴趣。然而，由于化学气相沉积制备的薄膜中有应变的存在，故这些应用是有限的。Duncan 等(1988)已发现应变是由未被结合但是渗入薄膜的氢造成的。图 7-40 给出一条在这样的薄膜中氢的 EGA 曲线。曲线的形状表明存在几种结合的类型，在 500 C退火时对于适当地解除材料被束缚的状态和清除薄膜中的应变是有效的。精确的退火条件由 EGA 来决定。薄膜的 NMR 和 IR 光谱用来确定氢的各种键位。

试样可以在真空中直接加热的 MS-EGA 技术对研究 Ⅲ－Ⅴ 和 Ⅱ－Ⅵ 半导体的退化是很实用的。Kinsborn 等(1979)已利用这种方法研究了在温度远远低于纯 GaAs 的开始退化温度时，电镀 Au 的 GaAs 将如何退化。结果表明，这是由于 Ga 溶解到 Au 膜中析出游离态的 As。在随后的过程中当温度足够高时可通过 MS-EGA 观察到 As 的挥发。阻挡膜最终用来防止 Ga 的扩散。

• p. 533 •

Gallagher 和 Chu(1982)利用 MS-EGA 研究了 InP 最初阶段的退化。它们高的灵敏度

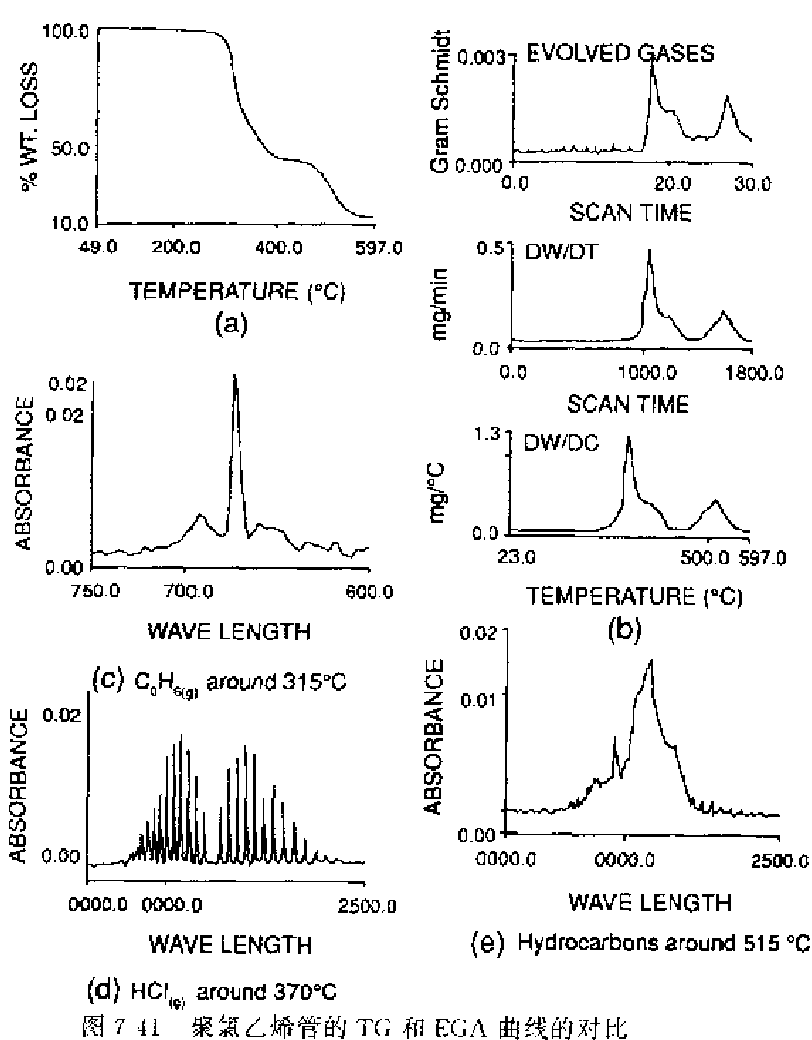


图 7-41 聚氯乙烯管的 TG 和 EGA 曲线的对比

(Bio-Rad Co., DigiLab Div., Cambridge, MA 允许复制)

使其从 InP 的 0.03%那么小的分解中就可得到大量的动力学数据。

聚合物是热分析最主要的应用领域。聚氯乙烯管的热解如图 7-41 所示。从环境的角度考虑，发生燃烧时挥发性产物的性质是很重要的，因为这种高聚物通常用来作为电绝缘材料和结构材料。TG 和 FTIR-EGA 曲线都已给出，这使得区分在分解过程中不同阶段生成的产物成为可能。第一个失重峰为苯，第二个峰为氯化氢，第三个峰为各种碳氢化合物。Wieboldt 等(1988)做了类似的研究。

燃烧时挥发物的成分非常重要，其最主要的应用是向聚合物中加入新组分以降低其易燃性，尤其是对有关纺织品。阻燃通过几种方式起作用，以便吸收热量或减缓焰峰的传播。Pearce 等(1980)讨论了这方面的一些问题并讲述了 EGA 在这个研究领域的应用。

7.5 热机械方法

• p. 534 •

热机械方法包括三种典型的测量方法：热膨胀测量法是利用在外部载荷基本上为零的条件下尺寸随温度的变化量；热机械方法适合测量在稳定的压力下尺寸随温度的变化关系；动态热机械分析为测定在可控的动态或振动的负荷情况下各种机械参数随温度的变化。

7.5.1 热膨胀测量法(TD)

通常在不施加外部载荷而只有试样质量的情况下，通过在某一特定方向上样品长度随温度的变化来测量物质的热膨胀。这在实验上比测量体积简单，并且给出了测量那种材料各向异性程度的能力。

样品尺寸的改变量与初始的尺寸有关系，通常用一个非尺寸量$(L_T-L_0)/L_0$来表示，这里L_T是在温度T时的长度，L_0为在某一指定温度(通常为 298K)时的长度。(L_T-L_0)通常简写为ΔL_T。在任何温度下的热膨胀系数α是在一定温度下$\Delta L/L_0$除以温度得到的，其含有温度的倒数这一项。体积的膨胀可以简单地从体积V代替长度来表达。

经常用一个关于温度的三次多项式来简单地表达热膨胀数据。常数通过适合实验范围的曲线来得到，要不含有相变或其它干扰因素。多项式微分很容易得到表示膨胀系数α的二阶多次式，α是温度的函数。

可以用多种方法测量长度的改变量，见 Murat 的综述(1983)。如果试样很大且不需要很高的精度，则用简单的尺或千分尺测量就足够了。对于小试样，要求高精度的测量，通常用线性可调差动变压器(LVDT)来测量。该装置的示意图如图 7-42 所示。输出的电压信号随着样品膨胀和收缩特性在 LVDT 中的移动方向不同而改变，这种装置可以精确地检测到 1μm 甚至更低量级的改变量。

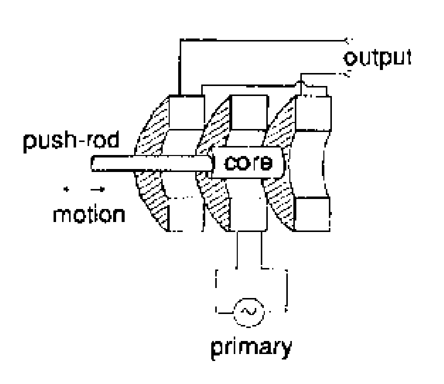
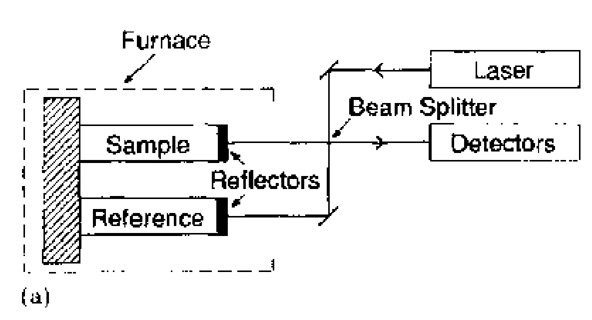


图 7-42 线性可调差动变压器示意图。引自 Brown(1988)；Chapman 和 Hall 允许复制

用光学方法同样可以得到很高的敏感度，激光干涉测量技术非常适用于这种测量。工业用的设备精度为 0.02μm 或所用激光波长的 1/32。这些设备的温度范围受镜面表面反射光损失所限制。通常典型的最高温度为



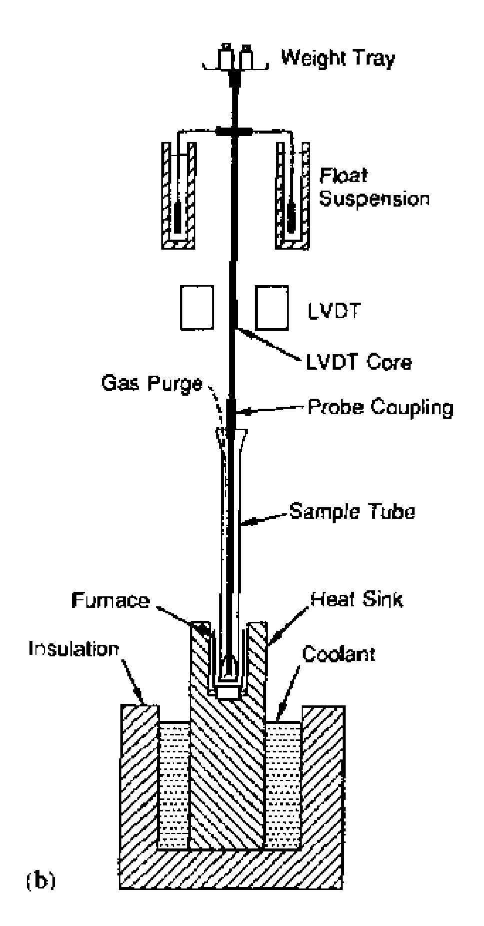


图 7-43 典型的热膨胀仪。(a)激光干涉热膨胀仪(Linseis，1975)；(b)LVDT 型膨胀仪[Perkin-Elmer Co.，Norwalk 允许复制]

700℃左右，而 LVDT 底架可在 2000℃下使用。对于光学测量，试样和参照试样需要两个平行的抛光表面。

· p. 535 ·

图 7-43 为两种类型设备的代表。光学膨胀仪利用参照物对比的方法，LVDT 也可以用这种方法，这是通过连接参照试样棒到线圈上，并连接试样和 LVDT 芯棒来实现的。当用这种方法时，热膨胀是通过-标准样品来相对测量的。这个标准样品可以为具有确定热膨胀系数的定向单晶的蓝宝石、熔凝石英或各种纯金属。只要试样和参照物的长度大致相等，参照物对比的方法对试样夹具和传动棒的膨胀量的要求不十分严格。而对于其它大部分精确的工作，对此都有严格的要求。

支架制作材料通常为熔凝石英，因为其具有低的热膨胀且容易加工。在高温时用高密度的氧化铝。试样温度由与其紧密接触的热电偶测得。LVDT 一直处在炉子外部的恒温环境中。LVDT 的输出电压($mV\mu \cdot m^{-1}$)经常是用金属的机械垫具来标准化的。

· p. 536 ·

除了用来测量简单的热膨胀数据之外，TD 还可用于探测相变。Wunderlich(1990)得到的图 7-44 表明，作为温度的函数的摩尔体积随温度的变化。从液相冷却下来有两种典型的曲线：第一条曲线表明在 T_m 温度发生一级相变，对应着凝固的温度，这时体积有一个突然的改变；第二条曲线表明液相过冷形成玻璃相，这个相变是高级相变，因此体积没有突变，而是在玻璃转变温度 T_g 热膨胀曲线的斜率发生了改变。

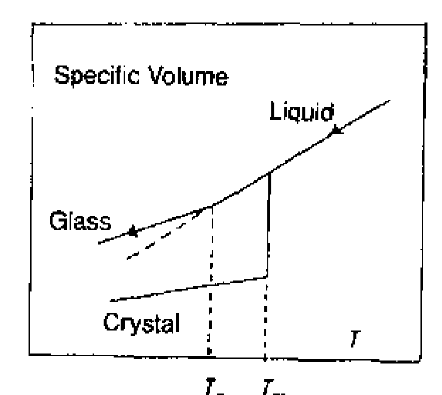


图 7-44 典型的液态同固态转变摩尔体积随温度的变化。引自 Murat(1983)，John Wiley 和 Sons 允许复制

7.5.2 热机械分析(TMA)

图 7-43b 所示的设备既能作 TD 也能作

TMA。TMA 是以在设备顶部的平台上加砝码的方式来施加载荷，通过合适的压头把这个载荷传递到试样上。一些例子示于图 7-45。在图 7-45(a)中宽而平的压头用来测量简单的热膨胀，即 TD。图 7-45(b)为各种贯穿探头。图 7-45(c)和(d)分别对应弯曲和受拉的情况。体积的膨胀可以通过在油缸中试样周围液体推动活塞升降来测量，如图 7-45(e)所示。

从 Wendlandt(1988)的文章中选择三个简单的试样来描述这种测量方法的本质。图 7-46(a)为采用贯穿方法，作为温度的函数在 5g 的载荷下聚合物以 20℃/min 的速度加热。在这种快速、简单的 TMA 测量方法中，可清晰地看到混合的聚合物具有两个玻璃转变。

对于塑性材料，可通过在等温条件下改变载荷来测量蠕变，如图 7-46(b)所示。最后，图 7-46(c)为测量尼龙纤维的伸长。Jaffe(1980)讨论了热机械方法在纤维研究中的应用。

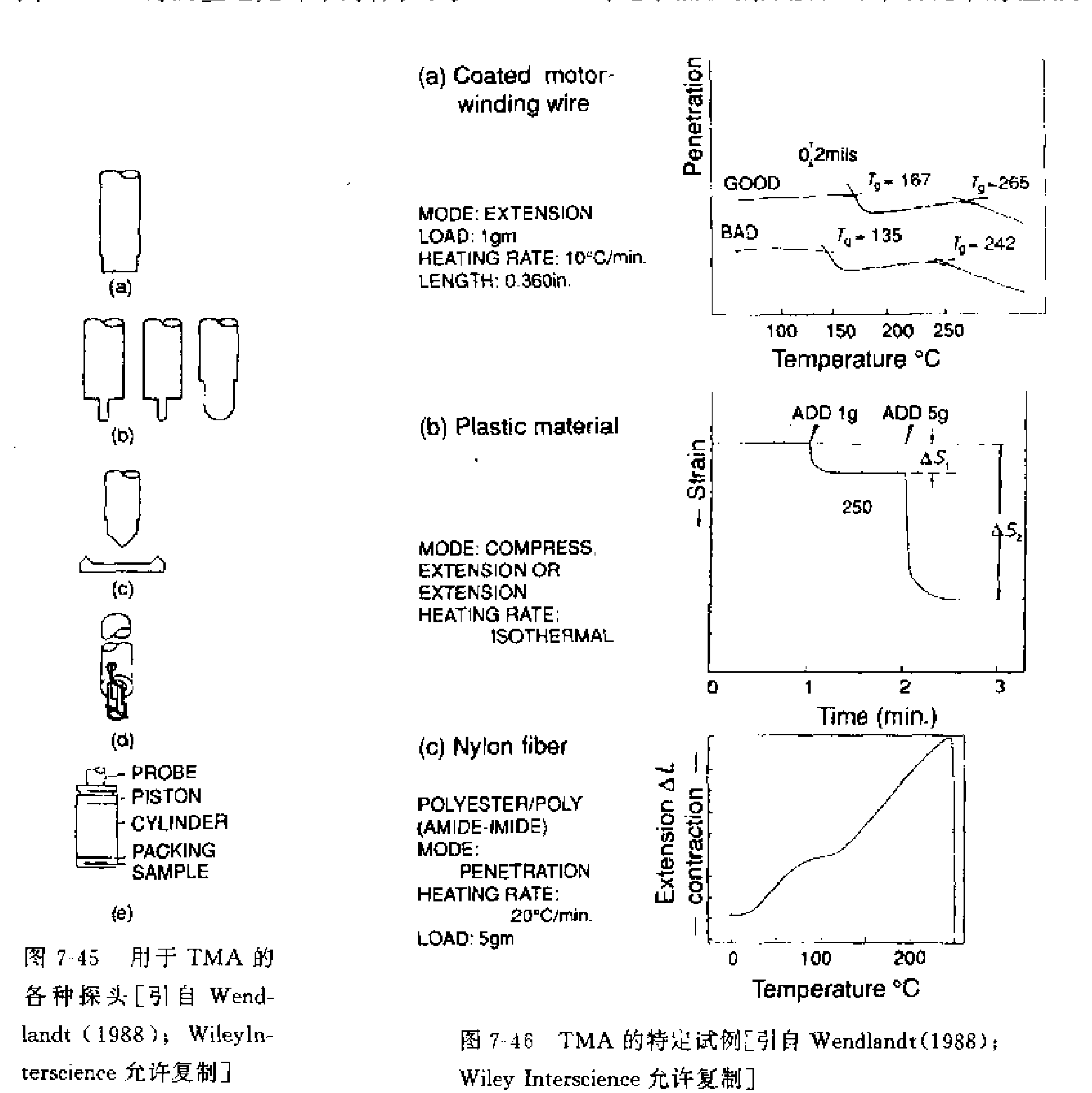


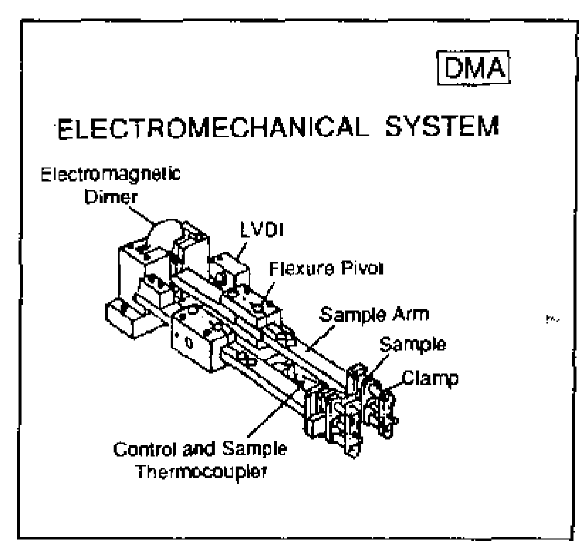
图 7-45 用于 TMA 的各种探头[引自 Wendlandt (1988); WileyInterscience 允许复制]

图 7-46 TMA 的特定试例[引自 Wendlandt(1988); Wiley Interscience 允许复制]

7.5.3 动态热机械分析(DMA)

· p. 537 · DMA 是 TMA 在温度变化时对材料周期性施加应力和应变的基础上的延伸。通过这种方法可以测量力学系数和损耗机理。有许多工业上适用的设备已得到了广泛的应

用，尤其是在聚合物领域。基于机械共振频率或外加预定的频率，有两种基本的运作方法。想要更详细地了解 TMA 和 DMA，读者可以参看 Wunderlich 的文章(1990)及其中的参考文献。



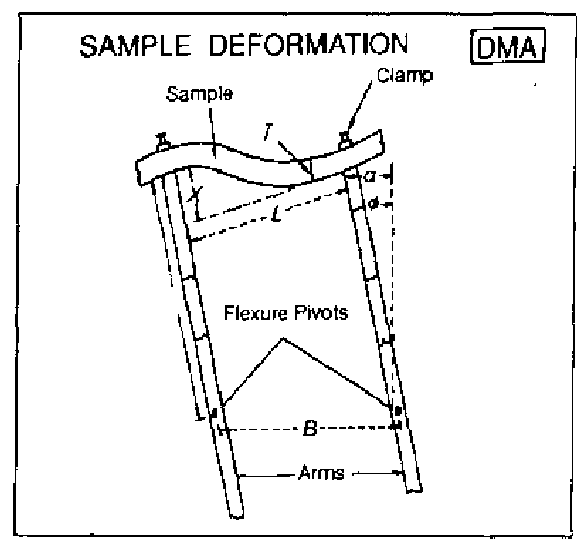


图 7-47 TA 设备 DMA 模型(TA Instruments, Inc., New Castle, DE 允许复制)

图 7-47 为 TA 设备的模型。在共振频率或外加预定频率的条件下它都能工作。试样控制在一定的温度，应力和应变预定为时间的函数，通常为正弦函数。用这种设备也可以研究弛豫和蠕变。

从 LVDT 反馈回来的振动的振幅和频率可以用来控制支持试样的复杂的振动体的运动。对保持振动具有恒定振幅很关键的电力传感器，其驱动力与试样的阻尼有关。

应力、应变的关系曲线揭示了材料的力学本质。弹性固体显示出应变与外加应力有张量关系，即它们满足广义胡克定律。另一方面，粘性材料满足牛顿定律，外加应力与应变率成正比。许多材料处于中间的范围，被称为粘弹性材料。要精确地描述它们的力学行为需要将两个定律综合起来考虑。

• p. 538 •

7.5.4 特定应用

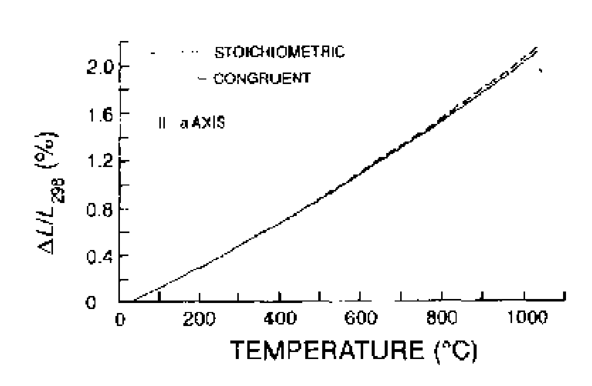
啮合材料热膨胀的匹配对于减小应力及保持设备中各个部件的匹配都是非常重要的。由于铌酸锂具有在电场中改变折射率的性质，已被应用于光电设备中。当利用这个性质来改变光束之间光的传播时，在一个有效的温度区间保持光束对中是非常重要的。因此，材料的热膨胀成为一个十分关键的量。

用锂的不足相同成分可以得到单晶，但可通过锂氧化物的内扩散得到理想的化学配比。两种成分的 TD 曲线和晶相如图 7-48 所示(Gallagher 和 O'Bryan，1985)。沿 a 轴的膨胀比沿 c 轴的大很多。沿 c 轴的最大膨胀量是很独特的，其与电致伸缩应变有关。数据符合图 7-49 中给出的三次多项式。在热膨胀过程中，由于化学计量组成和相同组成的热膨胀各向异性的差异相互抵消，实际上两种材料体积的膨胀量是一致的。

• p. 539 •

从图 7-50 可以清楚地看到$LaGaO_3$从斜方晶系到三角晶系的一级相变中热膨胀的改

变(O'Bryan 等,1990)。这种材料使人感兴趣的是其可作为潜在的薄膜衬底,然而,在相变温度,薄膜与衬底间产生的应力是相当大的。



对于两种具有高的 T_c 的超导材料的热膨胀曲线有一个有趣的对比,在从结构中吸入氧时(x 减小),$Ba_2YCu_3\text{-}O_{7-x}$将收缩,而在相同环境中的 $Pb_2Sr_2YCU_3O_{8-\delta}$系统则膨胀,如图 7-51 所示(O'Bryan 和 Gallagher,1989)。这些现象在大约 400—550℃的温度范围内最为明显。

• p. 540 •

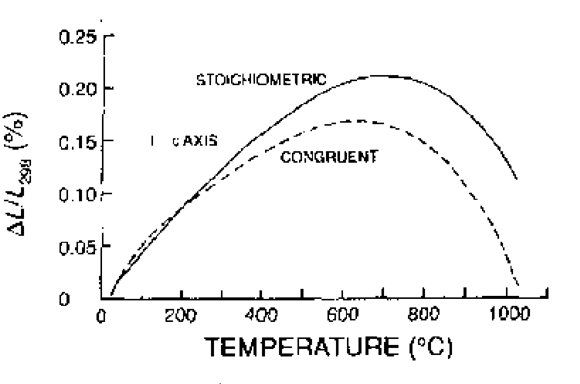


图 7-48　化学计量配比和同成分配比的铌酸锂单晶的热膨胀(TD)曲线(Gallagher 和 O'Bryan,1985)

从斜方晶系到四方晶系的相变也同时发生,这个相变与氧的化学计量配比有关,而与温度的关系不大。因此,通过改变氧分压,可以使材料发生等温度相变,如图 7-52 所示。随着气氛的改变,两种材料发生相反的反应,由此两者表现出明显相反的行为。

对于一种材料或过程,不管其是否包括装配、分解或烧结,收缩性都是一个非常重要的性质。一个拉拔的部分晶化的纤维的收缩量和收缩率如图 7-53 所示。对于四个典型的阶段而言,每个阶段都以收缩为特点。第一阶段发生基本组分的散失和简单的热膨胀。在玻璃转变附近非晶的结构弛豫控制第二阶段。与完善聚合物的结构有关,依赖于试样的受热史的重排决定了第三阶段。最后,第四阶段发生与熔化有关的大幅度的收缩。

收缩性被广泛地应用于研究粉末坯块(尤其是金属和陶瓷)的烧结行为。UO_2 的烧结是制备核燃料的一个重要方面。图 7-54 为 UO_2 坯块在流动的氢气中烧结的 TD 曲线(Backmann 等,1968)。最初低于 600℃的转变是由于湿气和一些氧气的散失。在较高温和等温区的收缩是由于粉末坯块的致密化。收缩动力学经常遵照这个方式。

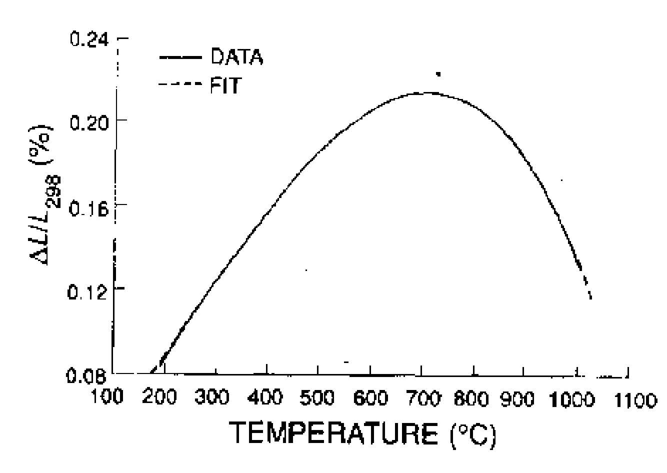


图 7-49　多项式的度数符合同成分的平行 c 轴的 TD 数据。引自图 7-48。$\%(\Delta L/L_{298}) = 8.705\times10^{-2} - 7.966\times10^{-4}T - 3.108\times10^{-6}T^2 - 1.008\times10^{-9}$

• p. 541 •

Palmour 和 Johnson(1967)建议利用膨胀仪反馈建立烧结最佳温度方案。其应用范例铝粉坯块的烧结如图 7-55 所示(Huckabee 和 Palmour,1972)。图中给出了传统的烧结方案及得到的致密度与时间的关系。另外还

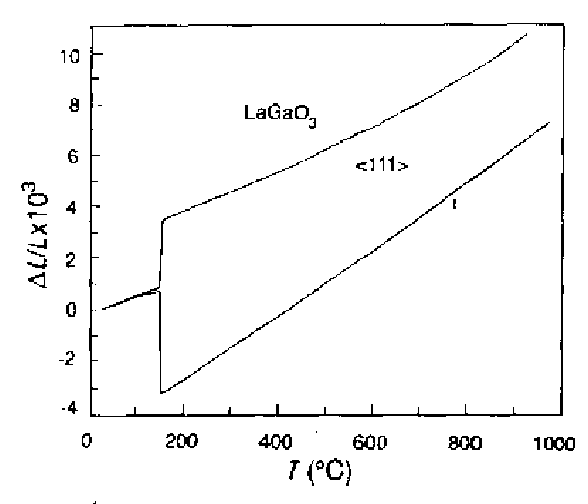


图 7-50 向着并垂直<111>方向上的热膨胀(TD)曲线(O'Bryan 等,1990)

给出了预先被设计用来优化烧结工艺的收缩分布图和得到的致密度分布图。速率可控的过程需要更低的能量,并产生晶粒更细小、致密度更高的产品。

TMA 和 DMA 广泛应用于表征聚合物材料的性能。Maurer(1978)在评述中指出,贯穿能力揭示了弹性体中行为的不同阶段,如图 7-56 所示。根据玻璃转变温度及聚合物交联和分子重量的改变等参数可以得到很多信息(Maurer,1980)。

弹性材料高的衰减性对于许多声学和振动学上的应用是非常重要的。DMA 对于检测性质和热合成潜能材料是有用的。图 7-57 表明了几种天然橡胶和合成橡胶的这些性质。

• p. 542 •

最后一个例子是 DMA 用于表征酚醛树脂的固化程度。相对模量和衰减性如图 7-58 所示。衰减过程中在玻璃转变温度,没有固化的样品的衰减性表现出一个大的峰,而对于固化过程对应一个小的峰。完全固化的样品没有衰减,部分固化的样品存在一个中间反应。

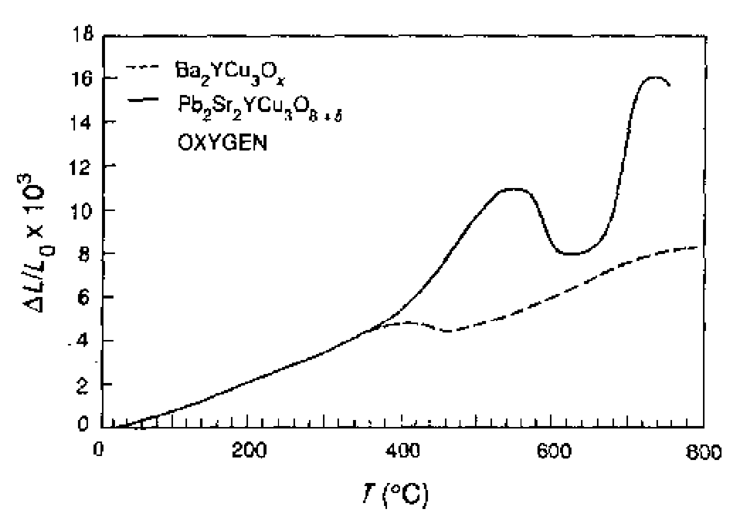


图 7-51 一些烧结高温超导体作为温度函数的热膨胀(TD)曲线(O'Bryan 和 Gallagher, 1989)

7.6 其它方法

与温度有关的各种性能有多种分析方法和测试手段,许多分析技术都可以在本系列中描述。与前面讨论过的方法相比,这些方法中的大部分在热分析中的应用都是有限的。由于篇幅有限,这里只简单地讨论一些方法,详细讨论请见 Wendlandt(1988)的文章。

• p. 543 •

7.6.1 电性能

许多电性能可以被观察到。最常用的方法是根据 ac 或 dc 电导率、电容或绝缘性能的改变,热激活放电电流及与试样接触的两不同电极之间生成的电动势。

• p. 543 •

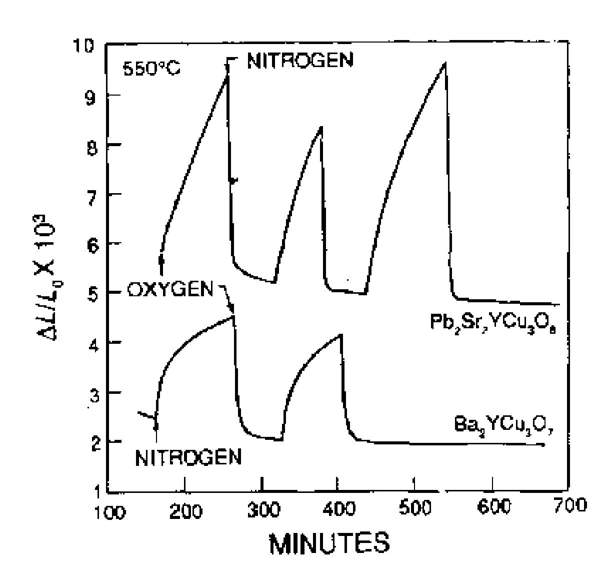


图 7-52 不同氧分压条件下特定高温超导体的等温膨胀曲线(O'Bryan 和 Gallagher, 1989)

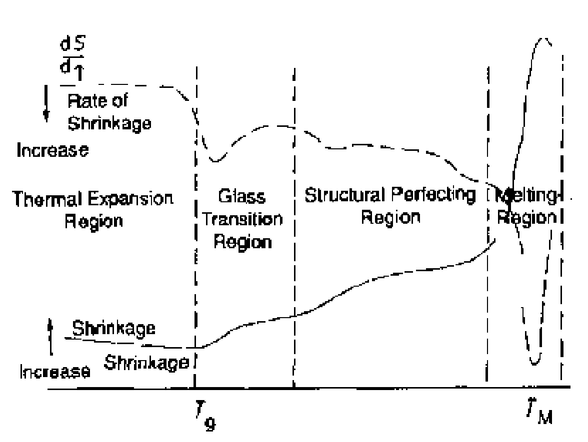


图 7-53 拉拔的部分晶化纤维收缩量的典型变化(Jaffe, 1980)

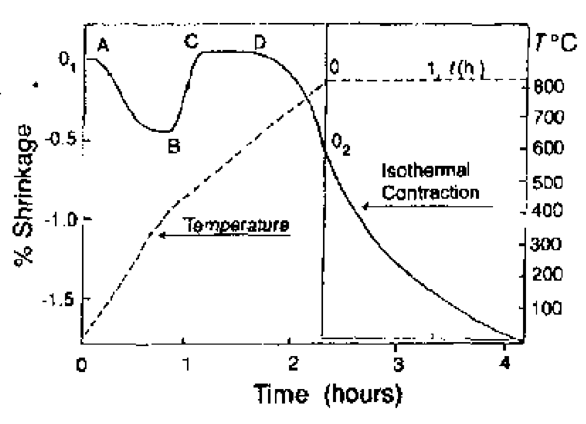


图 7-54 UO_2 坯块在氢气氛中烧结的尺寸收缩情况(Backman 等, 1968)

在恒电流或电压下可以测量电阻的改变。有许多因素可以作为推动力促进电阻的改变。这是由于材料结晶转变或缺陷浓度的改变使材料本身发生内在的改变的结果。也可以是由于表面吸附、烧结、外部压力、熔化等造成的粒子之间接触电阻的变化的结果。尤其当液相形成时,将发生大的、突然的改变(Wendlandt,1970)。在反应或相变中的波动可能是受外加的电场梯度影响的结果(Mackenzie 和 Hadipour,1980)。

电介质的测量通常与 DMA 的测量有关,DMA 实验中峰形减小与相变和 ac 电信号的衰减有关系。通过在恒温下扫描频率范围,如从 50Hz 到 1MHz 或在一固定的频率下改变温度来进行电介质的测量。对于强电介质,介电常数的改变比相变时的焓大,因此,用它来检测相变可能是一个更灵敏的手段。

7.6.2 光性能

在试样温度按预定方式改变时,光谱的多种排列方法可以提供信息。在 7.4 节中的几个例子描述了 FTIR 和气相的质谱测定。在本节中这个方法是关于样品本身的观察。当试样受热或固定在一个特定的能量状态时,两种方法都能扫描它在一定范围内的能量,得到一条连续的曲线。

Wendlandt(1988)对这种方法做了更广泛的描述。反射光谱尤其被应用于研究相变和无机配位化合物的分解。透射 IR 光谱作为温度的函数已被应用于观察固定在 KBr 小片上的材料。

发射光谱用来观察草酸盐分解过程中铕离子的荧光(Gallagher 等,1970)。Mößbauer

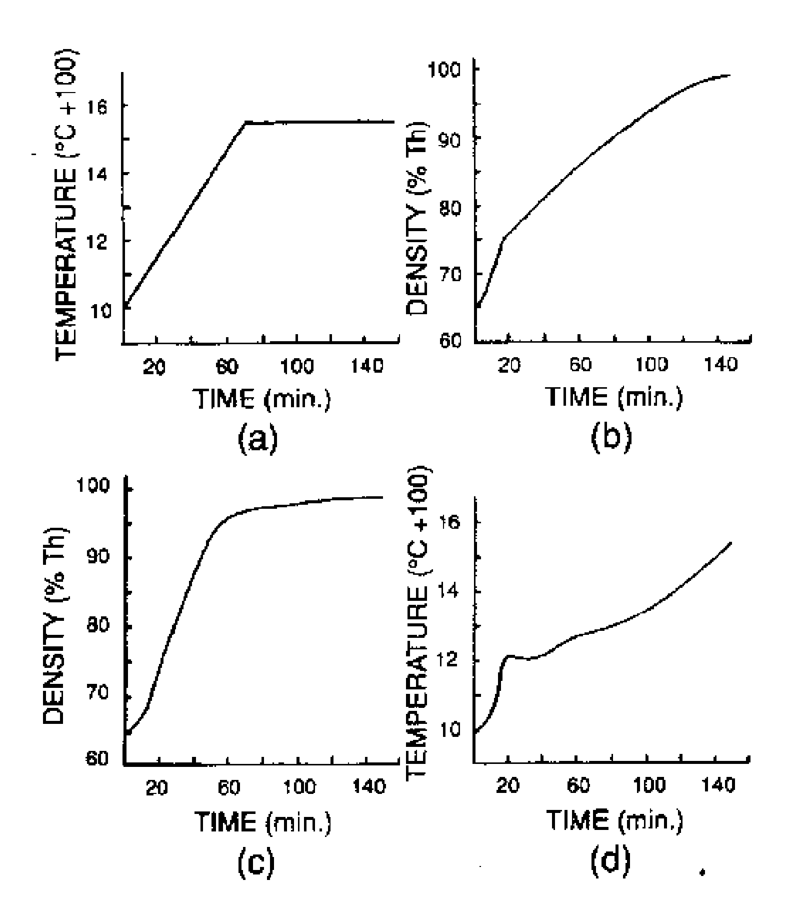


图 7-55 控制铝粉烧结的试例(Huckabee 和 Palmour，1972)

谱甚至还被应用于观察在相应的草酸盐的热分解过程中氧化状态和配位的改变(Gallagher 等，1970；Gallagher 和 Kurkjian，1966)。

其它光学方法包括高温显微镜，尤其是利用偏振光；还有热致发光和氧化发光。最近，一种电子显微镜可以在压力接近大气环境并在加热状态下使用。这使许多有趣的事成为可能。

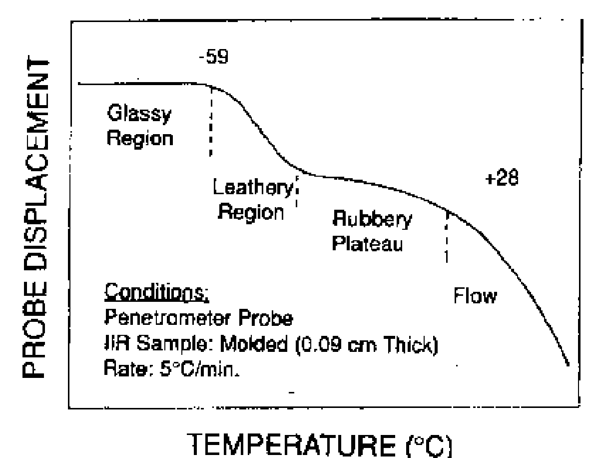


图 7-56 异丁烯-异戊二烯橡胶的 TMA 曲线[引自 Maurer(1978)；Franklin Institute Press 允许复制]

7.6.3 X 射线衍射

几个厂家的产品在热状态下适合 X 射线衍射仪。从冷冻的温度到超过 2000℃它们都可以工作。这些装置适用于确定与温度有关的晶格常数，检测相变和观察固态反应过程。

有一些巧妙的方法可以在进行 DSC 或 TG 测量的同时得到 X 射线衍射花样。这些方法在本章的前部分已提过。巧妙地利用从同步加速器中发出的高能射线得到 X 射线衍射花样，同时对不同生物系统进行 DSC 测量(Caffrey，1991)。

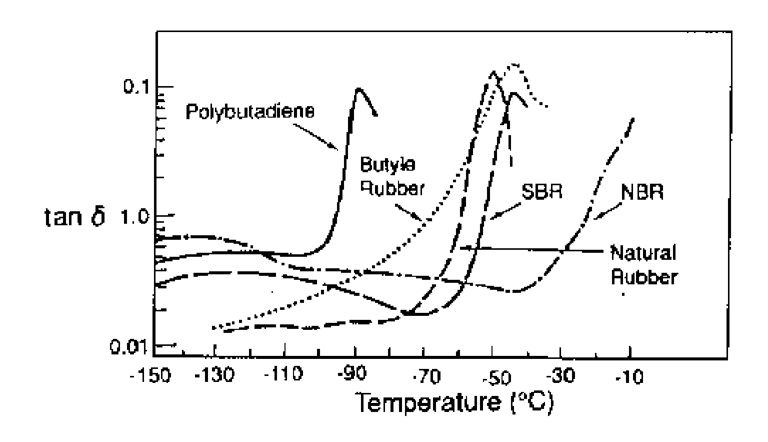


图 7-57 不同弹性的衰减比较(Du Pont Co. 允许复制)

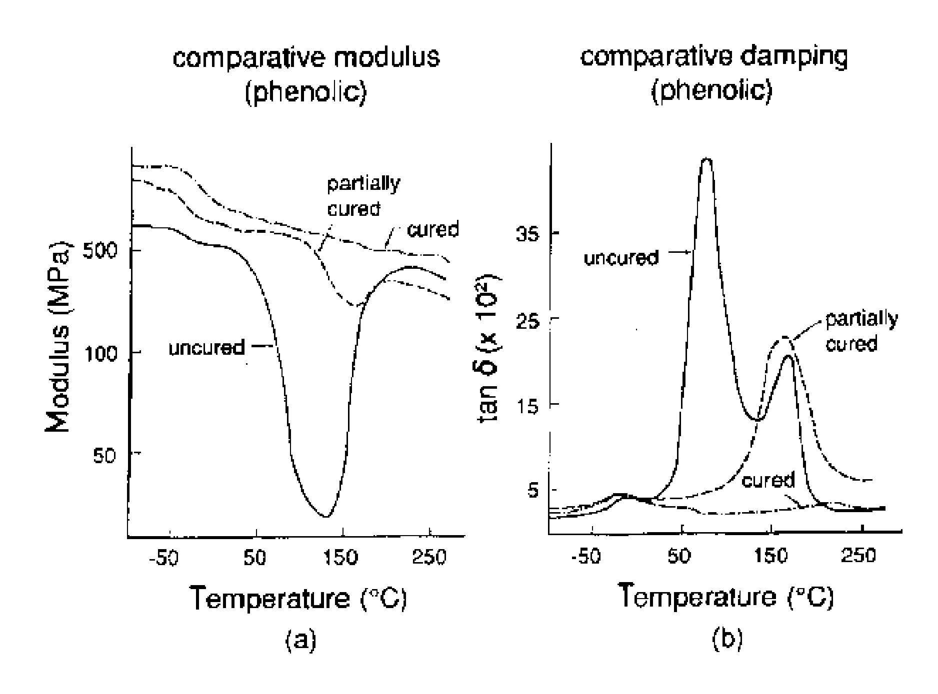


图 7-58 酚醛树脂不同固化阶段的 TMA 曲线(Du Pont Co. 允许复制)

• p. 544 •

7.6.4 声学技术

热声法与外加声波的速度和吸收有关，这种方法主要用于表征聚合物的特性，Chatterjee(1980)已作了详细的评述。热声法(TS)与来自于相变所产生的机械力的声发射有关。两种方法都已发现了很长时间，与金属锡中周围局部相变有关的"铃"或"锡哭泣"tincry 的特性就是这种效应的例证。关于 TS 在热分析中的应用最近有深入的报道(Lonvick，1987)。

• p. 545 •

研究 TS 的典型的设备示意见图 7-59(Lonvick，1987)。利用熔化的石英棒作为听诊器把声发射传送到压电探测器。可以有两种方式应用 TS。在探测器范围内的声信号可以概括为：温度记录下来得到一条曲线，类似于微分曲线，如图 7-60(Lonvick，1987)所示。另

一方面，也可以确定发射的频谱，但是分析起来非常复杂，因而这种方法还没有得到广泛的应用。

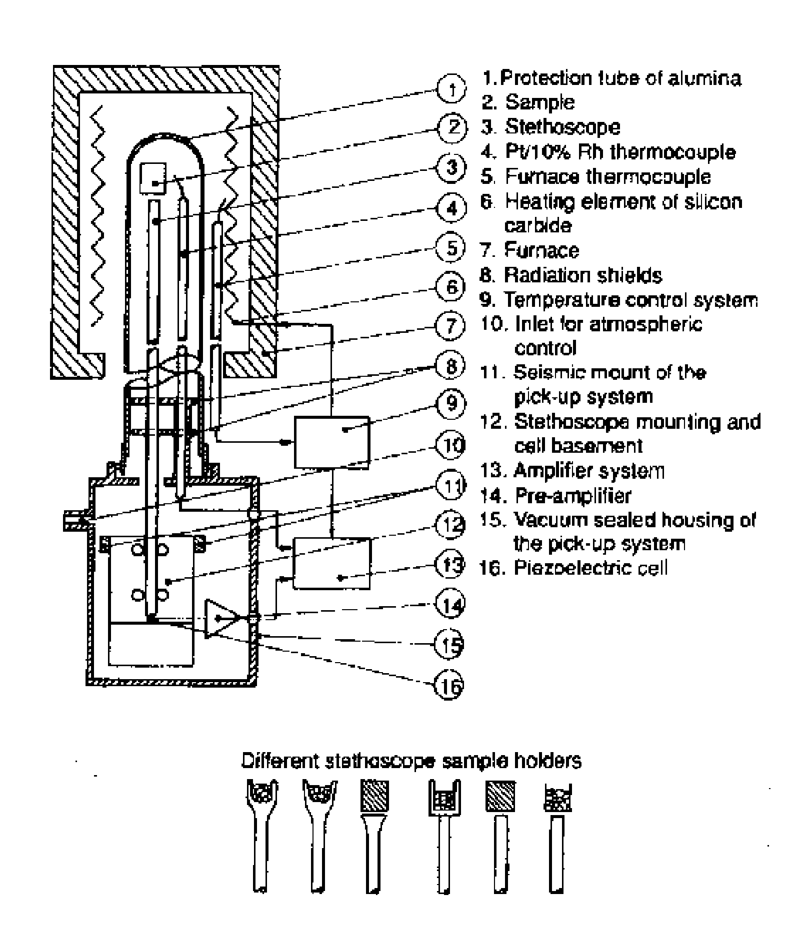


图 7-59　一个 TS 的典型装置(Lonvick, 1987)

声发射可以积分得到图 7-60 所示的光滑曲线。这些曲线能够清楚地表明分辨石英样品原始状态的能力。低温活性是由于气孔的爆炸，较高温度时的热声活性归因于 573℃左

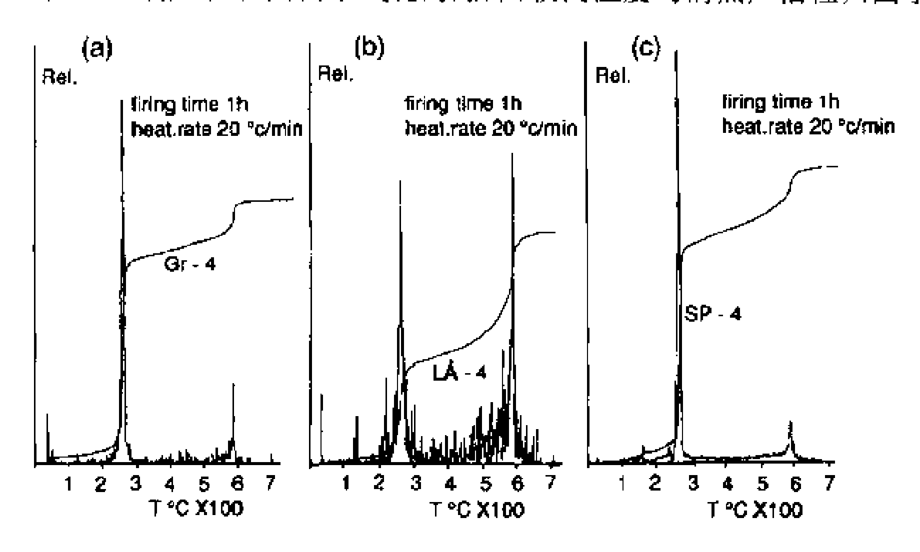


图 7-60　几种石英样品的 TS 微分和积分曲线。(a) 样品来自 Greece；(b) 样品来自 Sweden；(c) 样品来自 Spain

右在纯石英中发生的相变。经常观察热声发射，用来预测微弱的相变。

被捕获的气体的逃逸导致的爆裂也带来强烈的声信号。由压力引起的爆裂也导致强的声信号。与高 T_c 的超导体和大气之间氧的互换有关的体积和相的改变具有重大意义，如图 7-51 和 7-52 所示。这些效应使陶瓷在氧化性气氛中冷却时承受拉力，导致微裂纹的产生。在图 7-61 中微裂纹很明显(Richardson 和 De Jonge，1990)。这个微裂纹对材料的超导特性有很坏的影响，因为它妨碍了试样的相连路径。*TS* 用来探索缩小微裂纹的条件。

· p. 546 ·

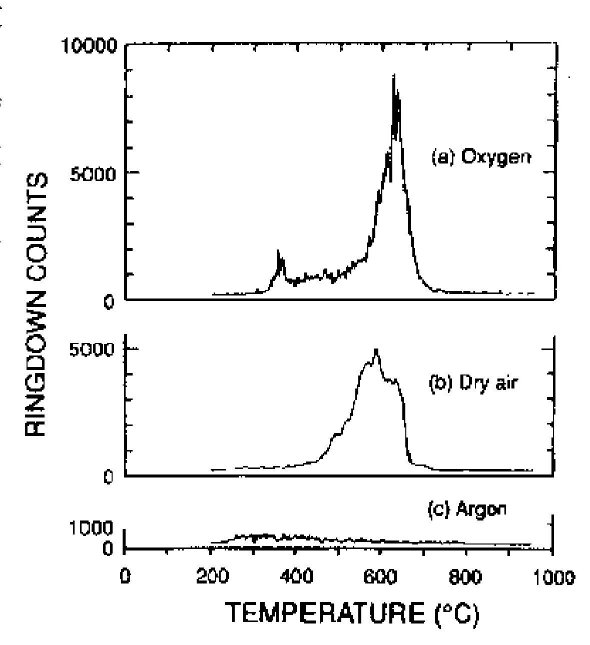


图 7-61 $Ba_2YCu_3O_{7-x}$在 50℃ min^{-1}冷却过程中的 *TS* 曲线(Richardson 和 De Jonge，1990)

7.7 结　语

7.7.1 总结

本章只是对热分析所研究内容进行粗略的介绍。对主要的方法已作了足够详细的介绍，读者可以认识到对他们的课题的潜在的应用，明智地选择设备。这些方法在概念上都很简单，然而，尽管有的章节的篇幅限制，但它们的功能和多用性已被充分地阐明了。

这些方法的分类不只局限于表 7-1 所列。局限在于我们想象的范围和创造性不够，制造商并没有导致新应用和新技术的发展。他们只是根据市场的预测和某些调查者的建议来进行小的改动，这不是批评他们，而是经济的必然结果。

非均质动力学问题只是几次偶然提到。它是一个重要的且有争议的问题，其与热分析的关系很大。热分析方法是用于研究这些问题的最基本的工具。本章也介绍了样品温度、周围环境和相关实验方法的相互关系，这是一个复杂的问题，但这种方法需要尽最大努力了解它。

有希望的是热分析的研究并没有结束。在这个领域除了传统的教科书外许多会议报告也关注热分析。实际上，每个对科学比较重视的国家都有一个研究热分析和量热学的国家学会，因为研究的材料和应用比较广泛，文献比较分散。然而，有几种杂志和摘要集是专门研究热分析的。

7.7.2 未来发展方向

因为每个人都认识到预测和外推法的缺陷，现在深入研究它们很不必要。然而，显然在有些领域深入研究却是必须的。继续提高计算机的功率，同时降低成本预示着测量设备

与其数据采集系统和数据的分析、储存、显示的复杂化和方便化的结合有好的前途。

探测器和电路的小型化将允许热分析进入机体——在插件板的小构件上，及任何需要的地方。探测器越小，需要的动力就越小，而对系统的干扰越小，因而可以得到更精确更快速的测量方法。光学探测器和信息转换将能精确而敏感地探测到遥感参数，例如温度。上述进展足以使用于小样品，同时能使人们研究在很小收缩程度上的不均匀性。

同时进行测量和应用反馈控制的趋势将会增加。这将为观察了解这个课题提供一个好的基础，将可以更快地采集有用的数据。

热分析的直接贡献在于表征高显示度新型材料，例如超导体、碳粒子等方面，指出这些方法已经得到一定程度的重视和认可。这些趋势当然会继续下去。

7.8 参考文献

Anderson, E. W., Bair, H. E., Johnson, G. E., Kwei, T. K., Padden, R. J., Williams, D. (1979), *Adv. Chem. Ser. 176*, 413–419.

Aylmer, D. M., Rowe, M. W. (1984), *Thermochim. Acta 78*, 81–92.

Backman, J. J., Cahour, P., Cizeron, G. (1968), *Mem. Scient. Rev. Metallurgie 65*, 481–495.

Bacon, D. D., Hong, M., Gyorgy, E. M., Gallagher, P. K., Nakahara, S., Feldman, L. C. (1986), *Appl. Phys. Lett. 48*, 730–732.

Bair, H. E. (1980), in: *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. New York: Academic Press, Chap. 9.

Balek, V. (1969), *J. Mater. Sci. 4*, 919–924.

Balek, V. (1987), *Thermochim. Acta 110*, 222–235.

Barin, I. (1989), *Thermochemical Data of Pure Substances*. Weinheim: VCH publishers.

Berg, L. G., Equanov, V. P., Kiyaev, A. D. (1975), *J. Therm. Anal. 7*, 11–19.

Boersma, F., Van Empel, F. J. (1975), in: *Progress in Vacuum Microbalance Techniques*, Vol. 3. London: Heyden and Sons, pp. 9–17.

Bracconi, P., Gallagher, P. K. (1979), *J. Am. Ceram. Soc. 62*, 171–176.

Brown, M. E. (1988), *Introduction to Thermal Analysis*. London: Chapman and Hall.

Brown, M. E., Dollimore, D., Galwey, A. K. (1980), *Reactions in the Solid State*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishers.

Caffrey, M. (1991), *Trends in Anal. Chem. 10*, 156–162.

Caldwell, K. M., Gallagher, P. K., Johnson, D. W. (1977), *Thermochim. Acta 18*, 15–19.

Charles, R. G. (1982), in: *Thermal Analysis* Vol. 1. New York: J. Wiley and Sons; pp. 264–271.

Chatterjee, P. K. (1980), in: *Treatise on Analytical Chemistry*, Vol. 12, Part I. New York: John Wiley and Sons. Chap. 9.

Cossette, M., Winer, A. A., Steele, R. (1980), in: *Proc. of the Fourth Int. Conf. on Asbestos*. Torino, Italy, pp. 201–212.

Crowder, C. E., Fawcett, T. G., Harris, W. C., Newman, R. A., Whiting, L. F. (1984), *Procedings 13th NATAS Conf.* Colonia, NJ: NATAS, pp. 447–448.

Duncan, T. M., Levy, R. A., Gallagher, P. K., Walsh, M. W. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 2990–2994.

Evans, U. R. (1960), *The Corrosion and Oxidation of Metals*. New York: St. Martin's Press.

Fukatsu, T. (1961), *J. Japan Soc. Powder Metallurgy 8*, 183–190.

Gallagher, P. K. (1968), *Mat. Res. Bull. 3*, 225–232.

Gallagher, P. K. (1976), *Thermochim. Acta 14*, 131–139.

Gallagher, P. K. (1978), *Thermochim. Acta 26*, 175–183.

Gallagher, P. K. (1984), *Thermochim. Acta 82*, 325–334.

Gallagher, P. K. (1991 a), *Mikrochim. Acta II*, 391–399.

Gallagher, P. K. (1991 b), *Thermochim. Acta 174*, 85–98.

Gallagher, P. K. (1992 a), in: *Advances in Analytical Geochemistry*. Greenwitch, CT: JAI Press Inc., in press.

Gallagher, P. K. (1992 b), *J. Thermal Anal.*, in press.

Gallagher, P. G., Chu, S. N. G. (1982), *J. Phys. Chem. 86*, 3246–3250.

Gallagher, P. K., Gyorgy, E. M. (1980), in: *Thermal Analysis Vol. 1*. Basel, CH: Birkhäuser Verlag, pp. 113–118.

Gallagher, P. K., Gyorgy, E. M. (1986), *Thermochim. Acta 109*, 193–206.

Gallagher, P. K., Johnson, D. W. (1973), *Thermochim. Acta 6*, 67–83.

Gallagher, P. K., Kurkjian, C. R. (1966), *Inor. Chem. 5*, 214–219.

Gallagher, P. K., Luongo, J. P. (1975), *Thermochim. Acta 12*, 159–164.

Gallagher, P. K., O'Bryan, H. M. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 147–150.

Gallagher, P. K., O'Bryan, H. M. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, C56–C59.

Gallagher, P. K., Prescott, B. (1970), *Inor. Chem. 9*, 2510–2512.

Gallagher, P. K., Schrey, F. (1968), in: *Thermal Analysis*, Vol. 2. New York: Academic Press, pp. 929–952.

Gallagher, P. K., Warne, S. St. J. (1981), *Thermochim. Acta 43*, 253–267.

Gallagher, P. K., Schrey, F., Prescott, B. (1970), *Inor. Chem. 9*, 215–219.

Gallagher, P. K., Johnson, D. W., Vogel, E. M. (1976), in: *1976 Catalysis in Organic Synthesis*. New York: Academic Press, pp. 113–136.

Gallagher, P. K., Gyorgy, E. M., Jones, W. R. (1981), *J. Chem. Phys. 75* (52), 3847–3849.

Gallagher, P. K., Gyorgy, E. M., Jones, W. R. (1982), *J. Therm. Anal. 23*, 185–192.

Gallagher, P. K., Sinclair, W. R., Bacon, D. D., Kammlott, G. W. (1986), *J. Electrochem. Soc. 130*, 2054–2056.

Gallagher, P. K., Gyorgy, E. M., Schrey, F., Hellman, F. (1987), *Thermochim. Acta 121*, 231–240.

Gallagher, P. K., O'Bryan, H. M., Brandle, C. D. (1988), *Thermochim. Acta 133*, 1–10.

Gallagher, P. K., Zhong, Z., Kane, S. (1991), *Trends Anal. Chem. 10*, 279–282.

Garn, P. D. (1975), *J. Therm. Anal. 7*, 593–601.

Garn, P. D. (1980), in: *Thermal Analysis*, Vol. 1. Basel, CH: Birkhäuser Verlag, pp. 593–594.

Haglund, B. (1982), *J. Thermal Anal. 25*, 21–43.

Hisatsune, I. C., Adl, T., Beahm, E. C., Kempf, R. J. (1970), *J. Phys. Chem. 74*, 3225–3235.

Hong, M., Gyorgy, E. M., van Dover, R. B., Nakahara, S., Bacon, D. D., Gallagher, P. K. (1986), *J. Appl. Phys. 59*, 551–556.

Hongtu, F., Laye, P. G. (1989), *Thermochim. Acta 153*, 311–319.

Huang, J., Gallagher, P. K. (1992), *Thermochim. Acta 192*, 35–46.

Huckabee, M. L., Palmour, H. (1972), *Am. Ceram. Soc. Bull. 51*, 574 578.

Hultgren, R. (1973), *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements.*

Ishii, T., Tashiro, N., Takemura, T. (1991), *Thermochim. Acta 180*, 289–301.

Jaffe, M. (1980), in: *Thermal Characterization of Polymeric Materials.* New York: Academic Press, pp. 709–792.

Kaisersberger, E. (1980), in: *Thermal Analysis*, Vol. 1. Basel, CH: Birkhäuser Verlag, pp. 251–257.

Kinsbron, E., Gallagher, P. K., English, A. T. (1979), *Solid State Electronics 22*, 517–524.

Khorami, J., Choquette, D., Kimmerle, F. M., Gallagher, P. K. (1984), *Thermochim. Acta 76*, 87 96.

Kosak, J. (1976), in: *Catalysis in Organic Synthesis.* New York: Academic Press, pp. 137 148.

Kuck, V. (1986), *Thermochim. Acta 99*, 233–249.

Langer, H. G. (1980), in: *Treatise on Analytical Chemistry*, Vol. 12, Part 1. New York: John Wiley and Sons, Chap. 6.

Le Châtelier, H. (1887a), *Compt. Rend. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris* 104, 1143 and 1517.

Le Châtelier, H. (1887b), *Bull. Soc. Fr. Miner. 10*, 204–210.

Levy, R. A., Gallagher, P. K. (1986), *J. Electrochem. Soc. 132*, 1986 1991.

Linseis, M. (1975), *Thermal Analysis*, Vol. 3. Chichester: John Wiley and Sons, pp. 913–920.

Lonvick, K. (1987), *Thermochim. Acta 110*, 253–264.

Lum, R. M. (1977), *Thermochim. Acta 18*, 73–94.

Lum, R. M., Feinstein, L. G. (1980), *Proc. Electron. Components Conf. 30*, 113–120.

MacKenzie, K. J. D., Hadipour, N. (1980), *Thermochim. Acta 35*, 227–238.

MacKenzie, K. J. D., Cardile, C. M. (1990), *Thermochim. Acta 165*, 207–217.

Maurer, J. J. (1969), *Rubber Chem Technol. 42*, 110 158.

Maurer, J. J. (1978), in: *Thermal Methods in Polymer Analysis.* Philadelphia: Franklin Institute Press, pp. 129–161.

Maurer, J. J. (1980), in: *Thermal Characterization of Polymeric Materials.* New York: Academic Press, Chap. 6.

McGhie, A. R. (1983), *Anal. Chem. 55*, 987–991.

McGhie, A. R., Chin, J., Fair, P. G., Blaine, R. L. (1983), *Thermochim. Acta 67*, 241–247.

Morgan, D. J. (1976), in: *First European Symposium on Thermal Analysis.* London: Heyden and Sons, pp. 355 360.

Morgan, D. J., Warrington, S. B., Warne, S. St. J. (1988), *Thermochim. Acta 135*, 207–225.

Morros, S. A., Stewart, D. (1976), *Thermochim. Acta 14*, 13–24.

Murat, M. (1983), in: *Treatise in Analytical Chemistry*, Vol. 12, Part 1. New York: John Wiley and Sons, Chap. 7.

Nassau, K., Gallagher, P. K., Miller, A. E., Graedel, T. E. (1987), *Corrosion Science 27*, 669 684.

Norem, S. D., O'Neill, M. J., Gray, A. P. (1970), *Thermochim. Acta 1*, 29–34.

O'Bryan, H. M., Gallagher, P. K. (1989), *Chem. Mater. 1*, 526–529.

O'Bryan, H. M., Gallagher, P. K., Brandle, C. D. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 493–486.

O'Bryan, H. M., Gallagher, P. K., Berkstresser, G. W., Brandle, C. D. (1990), *J. Mater. Res. 5*, 183–189.

O'Neill, M. J. (1964), *Anal. Chem. 36*, 1238–1244.

Palmour, H., Johnson, D. R. (1967), in: *Sintering and Related Phenomena.* New York: Gordon Breach Pub., pp. 779–791.

Paulik, F., Paulik, J. (1986), *Thermochim. Acta 100*, 23–59.

Pearce, E. M., Khanna, Y. P., Raucher, D. (1980), in: *Thermal Characterization of Polymeric Materials.* New York: Academic Press, Chap. 8 and references therein.

Plant, A. F. (1971), *Industrial Res. (July)*, 36–42.

Prime, R. B. (1980), in: *Thermal Characterization of Polymeric Materials.* New York: Academic Press, Chap. 5 and references therein.

Quinn, T. J (1990), *Temperature*, 2nd ed. New York: Academic Press.

Richardson, T. J., De Jonge, L. C. (1990), *J. Mater. Res. 5*, 2066–2074.

Roberts-Austen, W. C. (1899a), *Proc. Inst. Mech. Eng. 1*, 35 41.

Roberts-Austen, W. C. (1899b), *Metallographist 2*, 186 195.

Rouquerol, J. (1989), *Thermochim. Acta 144*, 209–224.

Rowe, M. W., Gallagher, P. K., Gyrogy, E. M. (1983), *J. Chem. Phys. 79*, 3534–3536.

Rowe, M. W., Edgerley, D. A., Hyman, M., Lake, S. M. (1979), *J. Mat. Sci. 14*, 999–1005.

Swarim, S. J., Wims, A. M. (1976), *Anal. Calorim. 4*, 155–171.

Vogel, E. M, Gallagher, P. K. (1985), *Mater. Lett. 4*, 5–9.

Warne, S. St. J., Gallagher, P. K. (1987), *Thermochim. Acta 110*, 269–280.

Warne, S. St. J., Morgan, D. J., Milodowski, A. E. (1981), *Thermochim. Acta 51*, 105–112.

Watson, E. S., O'Neill, M. J., Justin, J., Brenner, N. (1964), *Anal Chem. 36*, 1233–1237.

Wendlandt, W. W. (1970), *Thermochim. Acta 1*, 11 17.

Wendlandt, W. W. (1988), *Thermal Analysis*, 3rd ed. New York: John Wiley and Sons.

Wieboldt, R. C., Adams, G. E., Lowry, S. R., Rosenthal, R. J. (1988), *Am. Lab. 1988*, 70–77.

Wiedemann, H. G., Bayer, G. (1985), *Thermochim. Acta 121*, 479–485.

Wunderlich, B. (1990), *Thermal Analysis.* New York: Academic Press

Zhong, Z., Gallagher, P. K. (1991), *Thermochim. Acta 186*, 199 204.

一般阅读资料

Books:

Brown, M. E. (1988), *Introduction to Thermal Analysis*. New York: Chapman and Hall.

Brown, M. E., Dollimore, D., Galway, A. K. (1980), *Reactions in the Solid State*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishers.

Comprehensive Analytical Chemistry, Vols. 7 and 12 (1975). Amsterdam: Elsevier Scientific Publishers.

Hemminger, W., Hohne, G. (1984), *Calorimetry – Fundamentals and Practice*. Basel: VCH Publishers.

Keattch, C. J., Dollimore, D. (1975), *An Introduction into Thermogravimetry*. London: Heyden and Sons.

Pope, M. I., Judd, M. D. (1977), *Differential Thermal Analysis*. London: Heyden and Sons.

Treatise on Analytical Chemistry, Vol. 12, Part I (1980). New York: J. Wiley and Sons.

Turi, E. A. (1981), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. New York: Academic Press.

Wendlandt, W. W. (1985), *Thermal Analysis*, 3rd ed. New York: John Wiley and Sons.

Wunderlich, B. (1990), *Thermal Analysis*. New York: Academic Press.

Journals:

Journal on Thermal Analysis. London: Heyden and Sons.

Thermochimica Acta. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishers.

Series:

Proceedings of European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC).

Proceedings of North American Thermal Analysis Society (NATAS).

Progress in Vacuum Microbalance Techniques. London: Heyden and Sons.

Thermal Analysis (Proc. Int. Conf. Therm. Anal.), various publishers.

8 同步X射线辐射用于材料科学

Andrea R. Gerson[1], Peter J. Hafpenny, Stefania Pizzini[2], Radoljub Ristic, Kevin J. Roberts[3], David B. Sheen and John N. Sherwood

Department of Pure and Apllied Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow, U. K.

[1] Department of Chemistry, King's College, University of London, U. K.

[2] LURE, Bâtiment 205D, Centre University Paris-Sud, Orsay-Cedex, France

[3] and also at SERC Daresbury Laboratory, Warrington, U. K.

（王文皓　译）

目录

符号与缩语表

a,b,c	晶体单胞参数
c	光速
B	弯结磁铁强度(特斯拉)
d	点阵面间距
E	束能量
E_p	粒子的能量
F_i	背散射因子振幅
F_{hkl}	结构因子的模
I	积分衍射强度
I_0	入射通量
I_t	透射通量
k	光电子波矢量(数值)
K_0	体模量
L	试样到光源距离
m	质量
m_0	电子的静止质量
N_i	i类原子的配位数
$P(\lambda)$	光子通量
q	波矢量(数值)
r	壳层间距
R	精细因子
$R(E)$	反射系数
R_g	X射线形貌术几何分辨因子
r_i	距吸收原子的径向距离
R_s	同步加速器存贮环半径(m)
S	光源尺寸
S_0	EXAFS分析中多体效应阻尼项
t	试样厚度
x	试样到薄膜距离
z	单胞中分子数
α,β,γ	晶胞参数
δ	非公度相偏离参数

Θ	束的垂直发散
Θ_B	布拉格角
λ	X 射线波长
λ_c	临界波长
λ_d	非弹性散射效应 EXAFS 分析用的阻尼因子
μ	线吸收系数
μ_0	背景吸收
σ_i	EXAFS 用的德拜-沃勒型因子
ϕ	固定的掠射入射角
ϕ_c	总外部反射临界角
Φ_i	EXAFS 分析所用的相移函数
$\chi(k)$	EXAFS 函数
ADP	磷酸双氢铵
b. c. c.	体心立方
EDXRD	能散 X 射线衍射
EXAFS	广延 X 射线吸收精细结构
f. c. c.	面心立方
ITO	铟/锡氧化物
KZC	四氯锌酸钾(K_2ZnCl_4)
MBA-NB	(-)-2-(α-甲苄基氨)-5-硝基吡啶
MBE	分子束外延
ML	单层
NF	甲酸镍二水化物
PTS	2,4-已二炔二醇二甲苯磺酸盐
QEXAFS	快扫描 EXAFS
RDF	径向分布函数
ReflEXAFS	反射 EXAFS
SANS	小角中子散射
TEM	透射电子显微术
XAS	X 射线吸收光谱法
XANES	X 射线吸收近边结构
XSW	X 射线驻波

8.1 引 言

8.1.1 同步加速器存贮环

· p. 555 ·

当以相对论能量运动的荷电粒子被强制沿一曲线轨迹运动时，例如这些粒子通过磁场时它们就发出电磁辐射。总的辐射强度正比于 Γ^4，

$$\Gamma = E_p/(mc^2) \tag{8-1}$$

式中，E_p 和 m 是荷电粒子的能量和质量；c 是光速。这个公式表明，在能量确定时最轻的运动粒子发射的辐射最强，因此电子和正电子是最有效的发射粒子。所有环形的粒子加速器（同步回旋加速器）中都产生这类辐射，通常称为同步辐射。

与常规辐射源相比，这类辐射不仅有很高的强度，而且包含从远红外到硬 X 射线很宽的谱范围。早期使用原为核物理建造的同步回旋加速器发射的辐射所做的一些实验表明，这类辐射源具有明显的优势，从而导致了专门用于产生同步辐射的同步加速器存贮环的发展。这样的辐射源得到的应用如此之广，现在世界上许多国家已经建造了或正在建造许多这样的源。

存贮环一般形式和它们的基本工作模式示意于图 8-1 中。从一个合适的源产生的电子或正电子在直线加速器中首先被加速到能量大约为 60MeV。从这里它们被注入到辅助同步加速器中，在一个环形轨道中能量被增加到 600MeV。然后这些高能量的电子一注一注地注入主存贮环中，直到积分粒子流达到大约 200－300mA。存贮环是由弯曲的部分把直段连接起来围绕构成。弯曲部分安放电磁铁（弯结磁铁），实际是此电磁铁引起束弯曲。

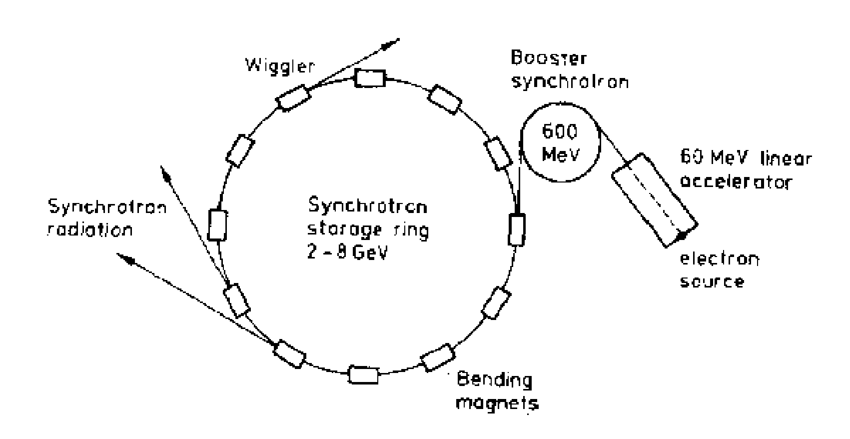


图 8-1 电子同步加速器存贮环和有关设备的示意图

在存贮环中粒子再被进一步加速到相对论能量（1－8GeV）。这个存贮的电子或正电子汇流在加速电场的作用下连续不断地沿着环行轨道运行。

由于粒子与残余气体分子和存贮环壁的碰撞造成能量损失，从而引起束流或束强度衰减，其持续时间为 10－20h。在这个时间内当电子通过弯结磁铁时发射有用的辐射。这个辐射沿着粒子的切线方向向前发射。沿着束流切线方向的一些窗口把辐射引出进入束线以便应用。对于软的辐射，束线要抽成与存贮环一样的真空；对于硬的辐射（$\lambda <$ 0.3nm），则通过一个铍窗口进入大气。

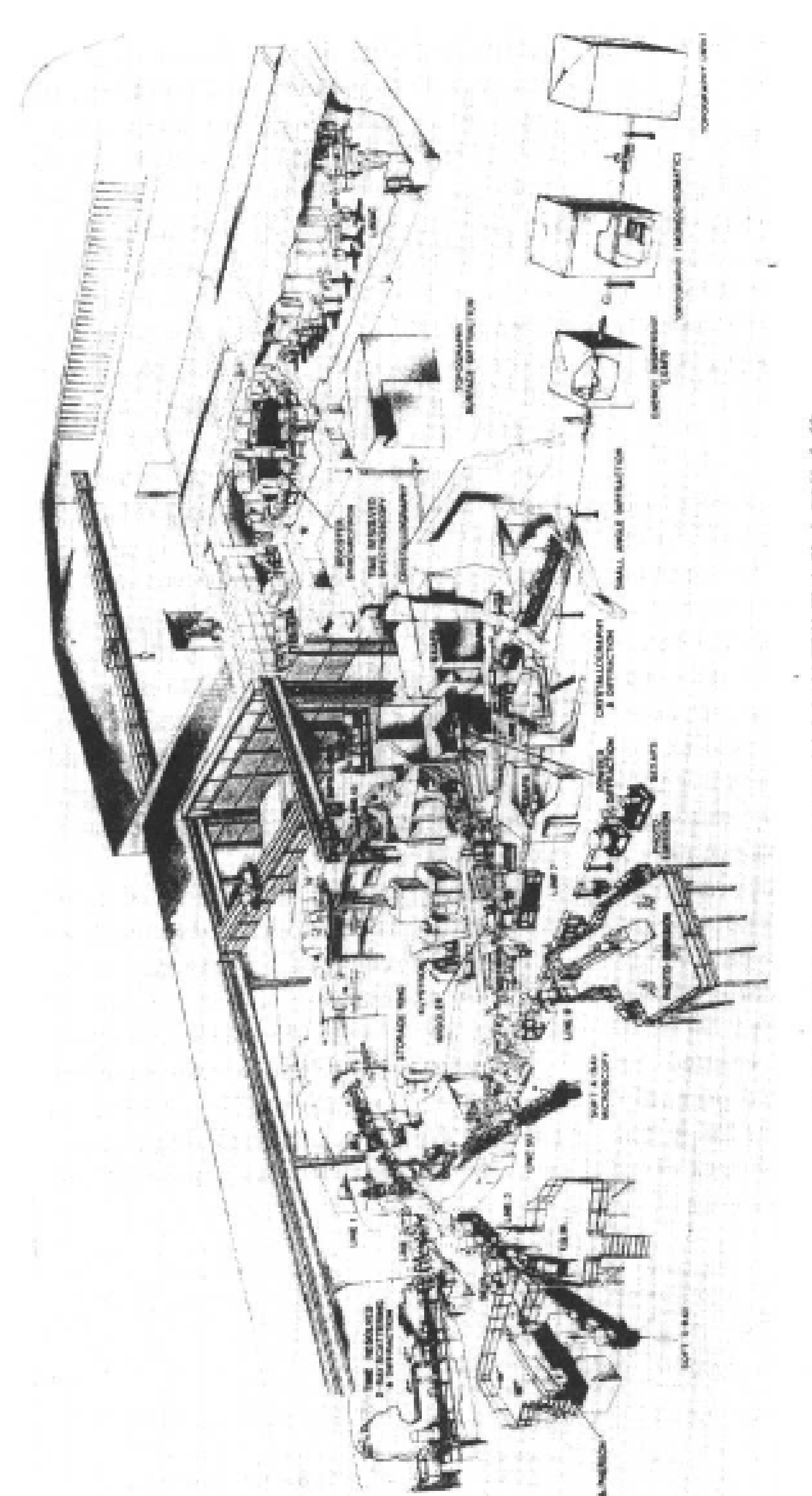


图 8.2　在英国 Daresbury SERC 同步辐射装置实验大厅的全貌

• p. 556 •

束线和与它们有关的实验装置都安装在一个实验大厅里，图 8-2 是这样一个装置的全视图。

• p. 557 •

8.1.2 同步辐射的一些特点

8.1.2.1 从偏转磁铁发出的辐射

同步辐射典型的谱分布示于图 8-3 中。横坐标定义为临界波长 λ_c，纵坐标由电子流和束的能量定义。λ_c 由下式给出：

$$\lambda_c = 5.6R_s/E^3 = 1.86/(BE^2)(\text{mm}) \quad (8\text{-}2)$$

式中，束能量 E 单位为 GeV；R_s 为存贮环半径，单位为 m；B 是偏转磁铁强度特斯拉(Tesla)。从这个公式我们看到，为了得到能量范围从红外线到硬 X 射线($\lambda_c \leq 0.1$nm)的谱，E 应该是 2－5GeV，$R_s \approx 10-20$m。

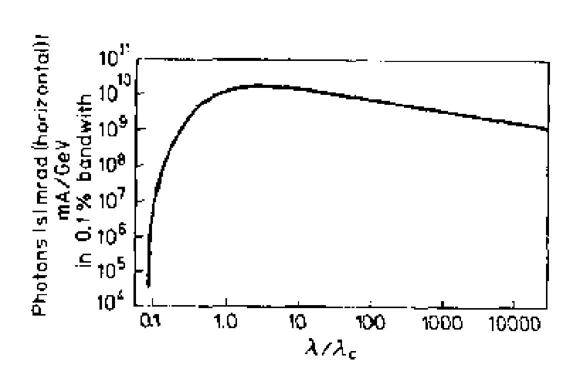


图 8-3 电子沿曲线轨迹运动发射的同步辐射谱

8.1.2.2 从插入件发出的辐射

在任何确定的系统中，能量范围和束强度都可以借助使用插入器件——如众所周知的摇束器(Wiggle)和波荡器(undulator)——来扩展和改变。

(a)摇束器。由安装在存贮环直线部分的一串超导磁铁构成(3－5)。这个装置的作用是使电子沿着一个比在偶极偏转磁铁中要短的局部曲率半径运动，其结果是[根据方程(8-2)]使临界能量增加，使谱向更高能量平行移动一定量，这样就提供了比偏转磁铁发出的更硬的辐射。辐射沿着较小曲线的切线方向发射出来，可通过一个窗口和束线取出。

(b)波荡器。波荡器也是插入存贮环的直线部分，它是多极摇束器，它使电子沿着正弦曲线或螺旋线运动来加速。在某些具体装置中产生的谐振线性谱其功率密度和亮度增加了。

关于同步存贮环和插入装置的进一步细节在下列文献中可以找到：Kunz(1979)，Winick 和 Doniach(1980)，Stuhrmann(1982)和 Koch(1983)。

8.1.2.3 其它的特点

• p. 558 •

除了谱的范围宽以外，辐射束还有下列基本性质：

(a)低的发散。对于 $\lambda = \lambda_c$，束的垂直发散 $\Theta \approx 1/\Gamma$，$\Gamma = E_p/(m_0c^2)$。m_0c^2 是电子静止质量。当 E 是 1GeV 数量级时，$\Theta \leq 0.1$mrad(0.006°，20″)。

(b)确定的偏振。同步辐射是百分之百偏振光，其电矢量平行于轨道平面。在轨道平面以上或以下辐射是椭圆偏振的，椭圆度取决于视角。

(c)时间结构。电子注的典型长度是 0.05—1ns,间隔时间范围从几 ns 到几 ms。

(d)高强度和高亮度。发射的辐射强度正比于同步加速器中的环形电流,辐射强度典型值是≈$1.6\times10^{10}E$(GeV)光子/[s·mrad(水平)·mA·0.1%(带宽)]。辐射亮度取决于沿束方向观察照射面积的大小,λ=1Å 的典型值是>10^{13}光子/[mm^2·s·$mrad^2$·0.1%(带宽)]。

(e)大的束尺寸。发射束的截面相对较大,直径 1~2cm,与同步加速器源有关。

8.1.3 小结

从使用观点看,同步 X 射线源具有许多优点,谱的范围宽,是高亮度并且可调谐的单色光源,其亮度是传统光源的 100—10 000 倍。完全确定的偏振性质为在某些应用中改善信噪比提供了可能。时间结构与高的强度配合可在宽的时间范围内进行动态实验。低的发散性可改善分辨率。联合所有这些特点,为无论使用衍射还是谱技术的新奇的和扩展的实验提供了广阔前景。

下面我们提供许多同步 X 射线辐射以各种方式用于材料科学研究的例子。在每个例子中都将仔细说明上面提到的许多特点如何被用来发挥其特长。这些实验主要是取自我们自己的关于晶体生长、表面和界面科学以及固体化学方面的研究。这些实验和参考文献可能把研究的问题和实验外推到更广阔的范围。

关于 X 射线衍射的基础知识可在本书第四章中找到。

8.2 X 射线吸收光谱法

由于能得到复杂体系(这些体系对常规的 X 射线晶体学分析可能不合适,例如非晶、多元材料、合金、表面等等)中选定的原子种类的局部结构的信息,近年来在材料科学中 X 射线吸收光谱法(XAS)的重要性增加了。作为结构确定工具,XAS 真正开始于 70 年代以后同步辐射源成为广泛可用的时候。XAS 得益于同步辐射的高强度、准直性和宽的谱范围。同步辐射源发出的 X 射线通量比实验室 X 射线源大 3—4 个数量级,吸收边谱的数据获取时间从几周减少到几分钟。X 射线同步辐射的准直性使得能量分辨可以好到 10^{-4}。最后,连续同步辐射谱(图 8-3)可达到大多数元素的 L 和 K 吸收边(Winick 和 Doniach1980)。

· p. 559 ·

8.2.1 基本原理和主要理论

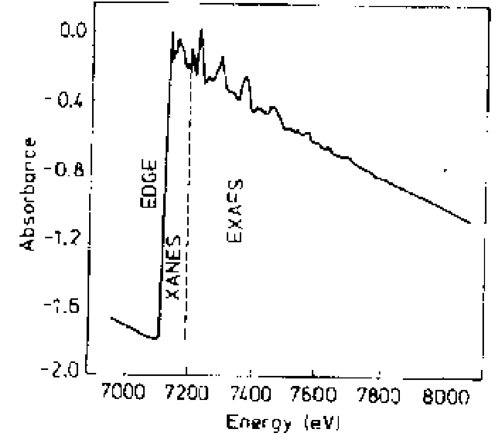


图 8-4 一个 Fe 箔 K 边 X 射线吸收光谱,显示出吸收谱中主要感兴趣的区域

图 8-4 给出了一个典型的 X 射线吸收光谱,是 Fe 箔的 K 吸收边,并显示出了光子激发的 1s 内壳层电子的吸收截面的调制结构。强的振荡扩展到吸收边以外大约 30—40eV,称为 X 射线吸收近边结构(XANES)。它涉及到激发的光电子多重散射,由吸收原子周围局部原子团的几何排列所决定

(Bianconi，1988；Durham，1988)。

在吸收谱中 XANES 以外观察到的结构是已知的 EXAFS(扩展 X 射线吸收精细结构)，振荡是终态电子效应，起源于吸收过程中出射的光电子波与从吸收原子邻近的原子散射的电子波之间的干涉(Sayers 等，1971；Lee 等，1981；Hayes 和 Boyce，1982；Köningsberger，1988)。这些技术也在本书第 4 章 4.9 节中处理了。

EXAFS 研究的根本目的是借助于分析测量到的结构来确定吸收原子的局部原子环境。EXAFS 函数定义如下：

$$\chi(k) = (\mu - \mu_0)/\mu_0 \tag{8-3}$$

式中，k 是光电子波矢量；μ_0 是背景吸收，即一个孤立原子的吸收系数。在称为"平面波近似"中，EXAFS 函数可表示为(Stern，1974)

$$\chi(k) = -\sum_i \{[N_i/(kr_i^2)]F_i(k)S_0^2(k) \cdot \exp[-r_i/\lambda_d(k)] \cdot \exp(-2k^2\sigma_i^2)\sin(2kr_i + \Phi_i)\} \tag{8-4}$$

应用于多晶试样中 1s 电子(K 边)的光子激发。这个方程表示 EXAFS 函数是相邻原子每个"壳层"的贡献的总和。在距吸收原子半径为 r_i 的距离上，每个原子"壳层"含有 N_i 个 i 类原子。在 k 空间中一个中心在 r_i 的"壳层"贡献一个波长为$\approx\pi/r_i$ 正弦函数。每个正弦函数的相位与相邻原子和中心原子间的距离 r_i 有关，与中心原子和背散射原子势引起的相移 Φ_i 有关。每个正弦曲线的包络线是由壳层中原子的数目和背散射因子 F_i 的振幅决定的。方程(8-4)中的阻尼项是考虑了多体效应 S_0^2、非弹性散射 $\exp(-r_i/\lambda_d)$，以及热的和结构无序 $\exp(-2\sigma^2k^2)$。

· p. 560 ·

EXAFS 数据的一个简单的傅里叶变换(参见第 9 卷第 4 章)实质上提供了一个中心位于吸收原子的径向分布函数。更仔细地分析，我们能建造 EXAFS 数据模型(用方程 8-4 给出的这类关系)，提供关于吸收原子近邻的原子种类、数目和距离的信息。因为只有弹性散射电子才能产生干涉，电子的弹性平均自由程很短，EXAFS 只包含吸收原子局部结构的信息。因为结晶性并不是这个技术的先决条件，无定形材料也可进行研究。EXAFS 过程的原子特有本质这个特点使它适于研究复杂体系(例如多元系)，或者确定稀薄物的环境。

8.2.2 检测方法

在透射实验中监视入射到样品上的 X 射线束的衰减作为光子能量的函数，可直接测量 X 射线吸收光谱，或者直接测量依赖于吸收的物理过程的能量依赖关系，例如荧光发射、光电子产额或者 X 射线反射系数(Heald，1988)。

在透射实验中，监测入射通量 I_0 和透射通量 I_t 来测量样品的吸收，其关系是

$$I_t = I_0\exp(-\mu t) \tag{8-5}$$

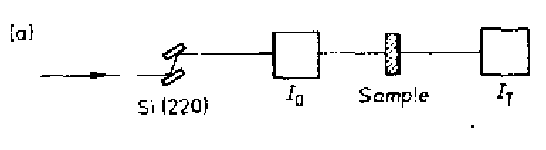
式中，μ 是样品的线吸收系数；t 是样品厚度。

当 EXAFS 信号只是总吸收的一小部分时(典型的小于 5%)，这个方法更有利于测量那些与感兴趣的吸收原子有关的过程，例如荧光发射。在稀溶液的分析中，荧光强度正比于吸收系数 μ，下式给出较好的近似：

$$I_f \approx \mu I_0 \tag{8-6}$$

以透射方式和荧光方式测量 XAS 的实验装置示于图 8-5 中。

从透射和荧光测量得到的信息反映了体材料的局部结构。检测吸收过程引起的光电子发射(在固体材料中其逸出深度很浅),也可专门研究表面结构。另外,在掠入射测量中,可增加表面灵敏度。因为 X 射线的反射系数略小于 1(James,1958),掠入射的 X 射线束全部外部反射,只穿透进入材料 2－3nm。在这样条件下记录的 EXAFS 谱(ReflEXAFS)给表面研究提供了一个高度有效的结构探针。



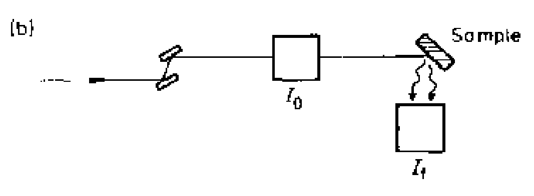


图 8-5 X 射线吸收光谱实验装置示意图。白光同步辐射束经过单色器(典型的是 Si(220))被单色化,用离子室(I_0 和 I_t)和荧光探测器(I_f)记录。(a)透射检测布局;(b)荧光检测布局

可以看到(Parratt,1954;Bosio 等,1984),固定入射线的掠射角 ϕ 使其接近临界角,在此条件下测量反射系数 $R(E)$,根据其能量依赖关系可以得到凝聚介质的 X 射线吸收系数 μ。这样得到的吸收系数是专门用于 X 射线表面层探测的。如果对吸收边以外的光子能量进行测量,反射系数谱显示出一个结构,可与 EXAFS 谱联系起来(Martens 和 Rabe,1980)。

如果感兴趣的那类原子在表面上是稀薄的,在掠入射下的荧光检测将给出更好的信噪比。掠入射 XAS 测量的示意图示于图 8-6。因为 X 射线的临界角典型的是几个 mrad,故必须使用有足够精度的测角台。Pizzini 等人(1989)曾经描述了在 Daresbury SRS 的用于掠射角 EXAFS 的仪器装置。

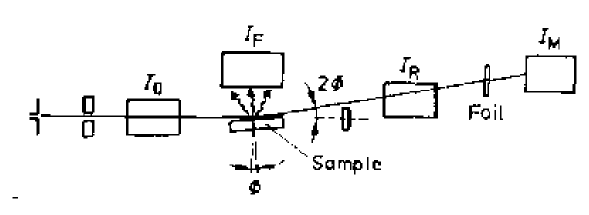


图 8-6 掠射 XAS 实验装置示意图(根据 Pizzini 等,1989):由入射狭缝准直的 X 射线束,以掠射角 ϕ 照射到试样上。用电离室监测入射束和反射束。为了测量稀薄的物质,在试样上放置一个荧光探测器。第三个探测器(电离室、闪烁计数器以及固态探头)可用来测量标准化合物的透射试样,以便标定能量

• p. 561 •

Gurman(1982)曾给出了 EXAFS 用于表征材料体系的评述。在本评述中我们考虑稀金属合金、非晶金属、半导体表面、腐蚀、相变、固态反应和多相催化等的结构表征的某些特殊研究。

8.2.3 α-Fe 中富 Cu 沉淀相的结构

了解辐照诱发第二相沉淀在钢的脆化中的作用,对于确定核反应堆压力容器长期稳定性是至关重要的。由于 EXAFS 能确定沉淀杂质周围的局部有序,可提供其它技术无法提供的重要的结构信息。

• p. 562 •

在 Cu 的 K 吸收边以上用荧光探测法研究了含 1.3%Cu 的 α-Fe 基合金(Pizzini 等,1990a;1990b)。在一系列热时效的样板合金中,用透射电子显微镜(TEM)(Buswell 和 Brock,1987;Phythian 和 English,1991)和小角中子散射(SANS)测量(Beaven,等 1986;Lucas 和 Odette,1986;Buswell,等 1986),对小的富 Cu 原子团的沉淀进行了研究,很好地表征了沉淀的特征。这些研究表明,在最大硬度条件下(2h 热时效),形成平均直径为

2.5nm 的小沉淀。小角中子散射(SANS)磁化比的解释和正电子湮灭数据也指出，在沉淀中有可能存在 Cu 与 Fe 和/或与空位的联合。虽然透射电镜(TEM)测量显示 Cu 沉淀可能是 b.c.c 结构，而 X 射线吸收谱能更好地研究原子团的结构特性和时效时它们的析出。

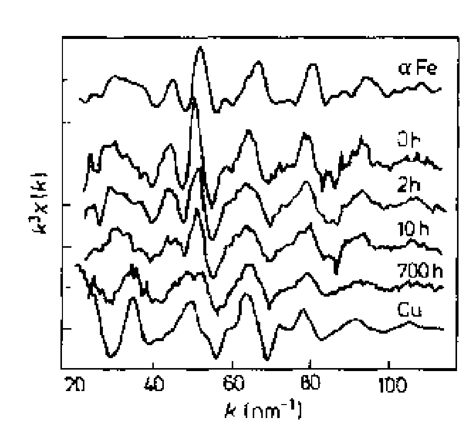


图 8-7　热时效 0、2、10 和 700 小时的 Fe-Cu 合金的 CuK 边荧光 EXAFS 谱与 α-Fe 和 Cu 箔的透射 EXAFS 谱的比较(Pizzini 等，1990)

对原淬火状态，550℃2h、10h 和 760h 热时效的 Fe-Cu 合金中 Cu 原子周围的局部结构进行了研究。用多元固态探测器搜集荧光信号，探头分辨率在 10keV 大约为 300eV，可以把 CuK 发射线与强的 FeK 背景发射线区别开来。EXAFS 实验结果总结于图 8-7 中，热时效合金的 EXAFS 谱(数据搜集时间≈5h)与金属 Fe 和 Cu 的透射 EXAFS 谱进行了比较。对 EXAFS 数据分析表明，原淬火材料中 Cu 是在典型的 b.c.c. 环境中，这恰与 Cu 是固溶于 Fe 基体相符合，即 Cu 原子是在基体 b.c.c. 点阵中的替代位置。用计算的相移(Gurman，1988)分析数据和最小二乘法拟合表明，与 Fe 中的 Fe-Fe 原子间距(0.248nm)相比，Cu-Fe 原子间距(0.246nm)减小了。在 2h 热时效之后 EXAFS 谱仍然保持从“原淬火态”观察到的结构。以前的 SANS 和 TEM 数据(Buswell 等，1988)表明，在热时效这个阶段大约有 50%的 Cu 原子还留在基体中，而其余的 Cu 原子沉淀成平均直径为大约 2－3nm 的小原子团。因而 EXAFS 探测到的大约总数的二分之一的 Cu 原子是处于 α-Fe 中的 Fe 原子的坐标位置，并显示出类似 b.c.c. 径向分布函数。余下的 Cu 原子是处在小原子团中的 Cu 原子的坐标上。保持类似的 b.c.c. 结构的 EXAFS 谱强烈意味着，在极大值硬度条件下沉淀相具有 b.c.c. 结构。EXAFS 数据最小二乘法拟合分析进一步证实了这些定性的结果。虽然 EXAFS 不可能清楚地区别 Cu 和 Fe 近邻原子，因为两者的原子序数非常接近，实验数据的最小二乘法拟合似乎表明，Cu 原子主要是位于最近邻的 Cu 原子坐标上，表明形成富 Cu 原子团。

实验结果表明，随着退火时间增加沉淀相随之长大，结构由 b.c.c. 变为 f.c.c.。时效 760h 样品的 EXAFS 谱更像典型的 f.c.c. 结构，而不像 b.c.c. 结构。这个结果与 TEM 在时效的材料(550℃大于 2h)中观察到的 f.c.c. 结构沉淀相一致。

• p.563 •

8.2.4　$Ni_{50}Mo_{50}$机械合金的非晶化

用纯组分元素的机械反应制备新奇的金属合金非晶(Samwer，1988)，是当今材料科学中重要的研究领域(Weeber 和 Bakker，1988；也可参见第 15 卷第 5 章 5.6.3 节)。研究表明(Schultz，1987)，可以用机械合金化制造具有从未研究过的成分范围的玻璃态二元合金。曾用透射 EXAFS 在 Ni 和 Mo 的 K 边研究了相等摩尔量的纯 Ni 和 Mo 的晶体粉末混合在一起，并机械研磨制备的 $Ni_{50}Mo_{50}$合金(Cocco 等，1989 和 1990)。

作为研磨时间的函数，试样的 Ni 和 Mo K 边 EXAFS 谱示于图 8-8 中。从这些谱可以看出，EXAFS 的幅度随研磨时间增加而明显减小，这是由于随着非晶化的发展逐渐失去

长程有序。研磨时 Ni 原子周围的环境明显地变化：研磨 2h 以后，由 f.c.c. 变得更无序，在 2—10h 之间很快失掉结晶性质。EXAFS 数据的傅里叶变换(Cocco 等，1989，1990，1992)显示，研磨 5h 以后失掉了第 4 层近邻原子。研磨 10h 第 2 和第 3 层近邻原子也模糊不清了，而第 1 层的键长变短。在玻璃态合金中普遍观察到了这后一效应(Teo 等，1983)，同时也表明 Ni-Mo 之间发生了反应。

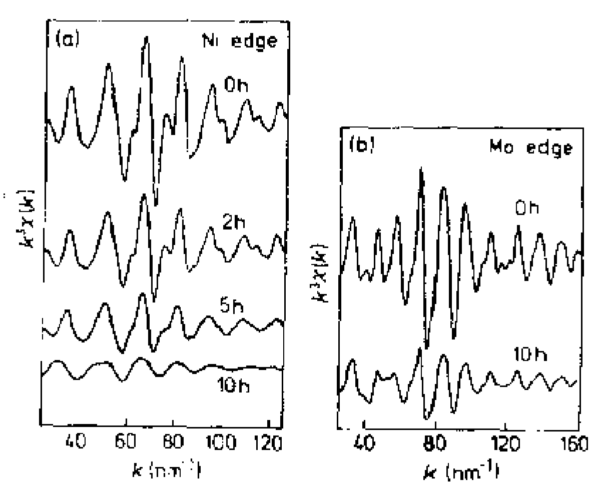


图 8-8 作为研磨时间的函数记录的 Ni-Mo 合金的 EXAFS 谱(Cocco 等，1990)。(a)Ni K 边；(b) Mo K 边

Mo 的 K-EXAFS 数据显示，研磨之后 Mo 原子的局部环境比 Ni 的环境更具结晶性质。EXAFS 曲线的幅度虽然减小了，但是仍然保持 b.c.c. 结构，甚至在研磨 10h 以后。傅里叶变换显示(Cocco 等，1990)，仍然有 4 层原子保持 b.c.c. 结构。X 射线衍射测量(Cocco 等，1989)显示，Mo 的 b.c.c. 点阵参数不随研磨变化，并且证明 Ni 在 Mo 中的溶解度很低(Hansen，1958)。但是，当 Mo 在 Ni 中溶解 20wt.%时，可以认为非晶化实质上是 Mo 原子进入到 Ni 点阵中。与此相联系的应力和缺陷的产生大概反映在机械合金化以后发生的长程有序性的失去(Johnson，1986；Dubois，1988)。

8.2.5 GaAs(100)表面氧化物的结构

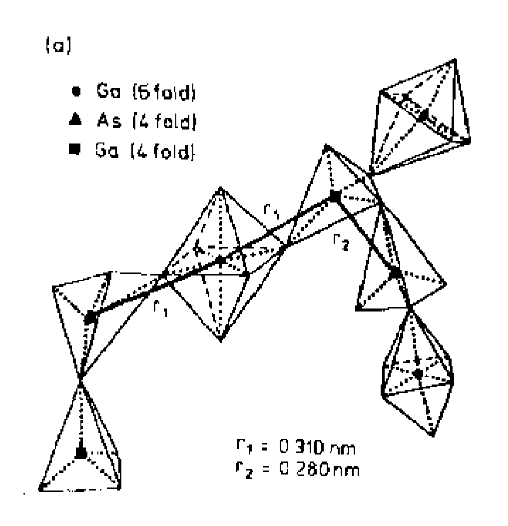
Ⅲ-Ⅴ族半导体表面氧化的表征，在设计器件的制造工艺中是重要的。在这个研究中用掠射角入射、用反射检测 X 射线吸收谱，研究了商用 GaAs(100)晶片表面上的氧化物的结构(Barrett 等，1990；Pizzini 等，1990c)。在 As 和 Ga 的 K 边记录了反射 EXAFS 谱，因此能够分别得到两种原子位置周围的局部结构。在低于临界角以两种入射角度(ϕ_1 和 ϕ_2)记录谱，相应的 X 射线穿透深度大约为 2—3nm。从反射 EXAFS 数据最小二乘法拟合得到的结构参数表明(表 8-1)，GaAs(100)晶片是部分氧化。表面层中类似体材料结构的配位数与典型的 GaAs 的配位数之比表明，氧化物的厚度是 0.7—0.9nm。

• p.564 •

汇总于表 8-1 中的结果显示，在表面氧化物中 Ga 原子和 As 原子有不同的氧环境。无论是 Ga 原子还是 As 原子，都在≈0.17nm 处有一个氧原子近邻壳层，接近于 $GaAsO_4$ 中的四面体配位。但是 Ga 原子在≈0.195nm 还有一个氧原子近邻壳层，这是典型的 Ga_2O_3 八面体配位。这就是说在表面上 As 原子似乎只存在于四面体环境中，而 Ga 原子则既存在于四面体配位中，也存于八面体配位中。在相同距离(≈0.28nm 和≈0.31nm 以 Ga 或者以 As 为中心原子)上的两个匹配的阳离子(Ga 或 As)壳层，大概与 Ga 的两种不同氧配位有关。在≈0.28nm 的壳层可能起源于两种正离子都处于四面体环境时它们之间的配位，而≈0.31nm 的壳层则是与八面体的 Ga 和一个四面体阳离子(As 或 Ga)之间的配位有关。这些第二壳层距离的相似(无论是以 Ga 还是以 As 为中心原子)显示，氧化物是单

表 8-1 由 GaAs(100)(入射角为 ϕ_1 的谱)的 AsK 和 GaK Refl EXAFS 谱的最小二乘法得到的配位数和壳层距离(Barret 等,1990)

r(nm)	N	r(nm)	N	r(nm)	N
Ga K 边					
Ga-O		Ga-O-M		Ga-As	
0.172	0.6	0.288	3.1	0.246	3.0
0.195	2.2	0.315	3.4		
As K 边					
As-O		As-O M		As-Ga	
0.168	0.9	0.284	1.1	0.243	3.1
		0.309	1.0		
大块 GaAs					
				Ga-As	
				0.2446	



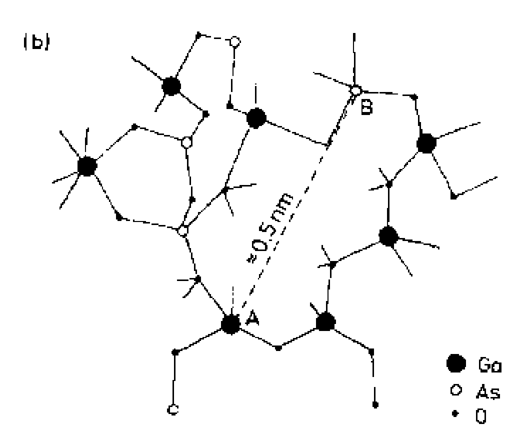


图 8-9 (a)GaAs(100)氧化层中 Ga 和 As 原子的局部配位示意图:通过氧桥把六重位和四重位的 Ga 原子和四重位的 As 原子连接起来;(b)从氧化物三维分子模型得到的 GaAs(100)上氧化物中的典型裂纹断面示意图(Pizzini,1990a)

一组分,由此可以得出这样的微观模型:四面体和八面体位置随机混合,通过氧桥连接起来,Ga 原子两种位置都可占据,As 原子只能占据四重位置。根据这个结果构造的模型示意于图 8-9a 中。

作为入射角(即深度)的函数,比较 Ga 与 As 之间的环境表明,As 浓度显著变化,而在表面上 Ga 配位则明显增加。这个趋势意味着在氧化物最外层中 Ga 原子与氧原子有更多的联系,相应的 As 则贫化。

根据一个连续随机网络(Polk 和 Boudreaux,1973;Greaves 和 Davies,1974),其中氧原子附着在表面上的悬浮键上,由八面体和四面体 Ga、四面体 As 和桥氧的混合,构成了这个 GaAs(100)上氧化物结构模型(Pizzini 等,1990c)。如此构成的表面氧化物导致一个开放结构,其原子密度比 Ga 和/或 As 的结晶氧化物中的任何一个都要小得多。二重配位氧的存在和可变的正离子配位,两者联合助长了微孔洞的形成,典型的尺寸≈0.5－0.8nm,其内表面富氧(图 8-9)。

• p. 565 •

8.2.6 硼硅玻璃的表面腐蚀

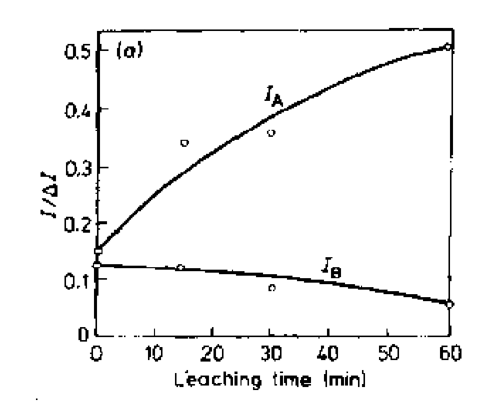
金属离子从玻璃表面析出机制的知识,对于了解核废料处理过程对材料的要求是重要的。Fe(Sacchi 等,1989)和 U(Greaves 等,1989)通过基体的析出曾被仔细研究了。在装有 Fe_2O_3 的硼硅玻璃中研究了腐蚀诱发 Fe^{+3}离子传输(Sacchi 等,1989)、荧光 X 射线吸收谱用来监视析出过程中离子环境的变化。测量是用掠入射角安排进行的,相应的穿透深度约为 1μm。

这个研究结果显示，在373K的水中析出以后，试样表面仍然是"湿的"状态下，在吸收边结构和EXAFS谱中观察到剧烈的变化。无论是作为深度的函数还是作为析出程度的函数都看到了这些变化(图8-10)。由此可深入了解腐蚀过程中Fe^{+3}离子通过玻璃网络的传输特性。

在大多数矿物中Fe^{+3}是位于八面体位置，与此相反，在玻璃中Fe^{+3}离子一般都是四面体配位(Binsted等，1986)。这个组态变化在EXAFS中通过Fe-O间距的缩短可轻而易举地辨认出来。在吸收边结构中由"白线"(图8-10中的峰A)的大小也可以区别两种不同的分布。对于八面体配位的Fe^{+3}，"白线"是相当强的，但是当金属占据四面体位置时则大大减小。在前吸收边细节中(图8-10中的峰B)表现出相反的行为，在氧化物玻璃中四面体配位Fe^{+3}的更大(Binsted等，1986)。在硼硅玻璃表面能认定两类Fe^{+3}配位。

· p. 566 ·

随着析出的发展，吸收步高的增加证明，Fe^{+3}向玻璃表面迁动，大约1h浓度增加3倍。开始时"白线"(A)微弱，前边结构强，表明是大范围的四面体键合。析出1h以后发生逆转，这意味着出现大量的Fe^{+3}的八面体配位。EXAFS数据也得出相同的情况，首先出现单一的Fe-O间距，随着腐蚀的继续则出现较大的间距。根据在霓石玻璃和矿物中Fe^{+3}



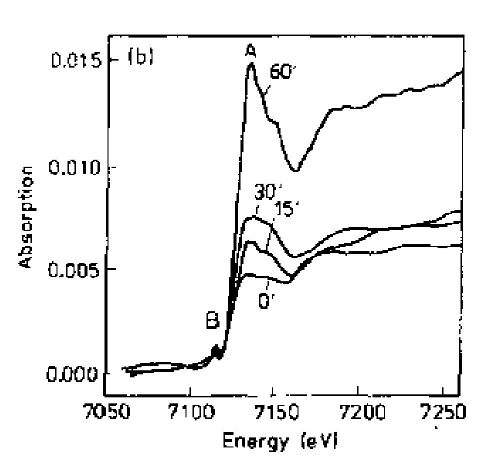


图8-10 Fe K边近边结构的变化。是以掠射角荧光方式在硼硅玻璃上作为析出时间的函数测量的(Sacchi等，1989)。图中可以看出随着腐蚀的进展，"白线"(峰A)增加，而前边特征(峰B)降低。两者都归一化到步高I

的体结构，硼硅玻璃表面掠入射角XAS的行为强烈暗示，析出促进了Fe从网络溶解，并朝腐蚀界面输运，在界面上沉积形成类似于三价铁硅酸盐(参见第10卷第12章12.3.3节)。

8.2.7 抛光的不锈钢的氧化

腐蚀初期阶段的检测，同时表征形成的任何表面相，无论从基本研究角度还是从应用方面，都能提供对表面的深入了解。X射线吸收谱被用来表征抛光的多晶不锈钢样品表面上Fe原子周围环境的变化，样品在1000℃氧化直到4min(Barrett等，1989a和1989b)。在Fe K边以外一个固定光子能量记录反射系数角度依赖关系。在Fe的K边以上，入射角在临界角以下记录了XAS谱，相应的穿透深度大约3.5nm。示于图8-11中的汇总结果表明，由近边吸收、吸收边高度、化学位移和反射系数等数据得到的信息彼此是一致的。从图8-11a可以看到，随着氧化时间的增加，角度依赖的反射系数斜率曲线急剧减小。这个行为反映了X射线束吸收的增加(Parratt，1954)，并证明了Fe离子向表面层迁动。

· p. 567 ·

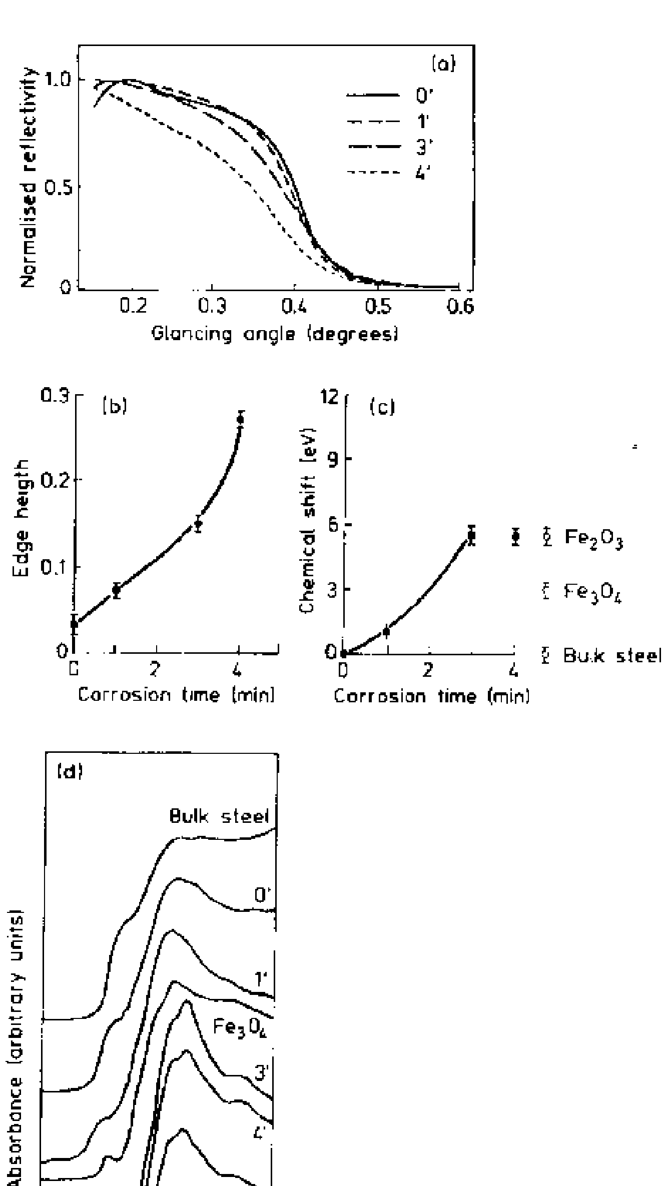


图 8-11 腐蚀的不锈钢上测量的结果汇总(Barrett 等,1989a)。(a)归一化的反射系数曲线与氧化时间关系;(b)FeK 边的步高与腐蚀时间的关系;(c)化学位移与腐蚀时间的关系;(d)腐蚀的不锈钢 FeK 边的近边谱,腐蚀时间:0,1,3,4min,以及钢、Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的近边谱

吸收边高度随氧化时间的变化(图 8-11b)表明,在表面附近 Fe^{+3} 含量的增加,这大概与 Fe 通过通常不锈钢表面上存在的 Cr_2O_3 保护层扩散有关。对于在透射中测量的钢,吸收边的位置与金属 Fe 的一致。化学位移随腐蚀时间增加而增加(图 8-11c),这表明氧化态是随腐蚀的进展而变化的。腐蚀 1 分钟吸收边的位置移动 1eV,4 分钟以后移动 5eV,相应于在 Fe_2O_3 中观察到的化学位移。

图 8-11d 中是未腐蚀、腐蚀 1min、3min 和 4min 不锈钢表面的近边谱与体材料钢、Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 标准谱的比较。体材料钢近边谱的结构与金属 Fe 离子的相似(Grunes,1983)。随着腐蚀的进展出现一个白线——典型的氧化物谱,同时在低于吸收边≈10eV 出现前吸收边特征。未腐蚀钢的表面显示出一个类似于氧化物白线的证据。氧化 2min 以后前边结构与 Fe_3O_4 中发现的前边结构类似。前吸收边和主峰的劈裂表明,随着腐蚀的进展,Fe_2O_3 变成了主导相。3min 以后近边结构实质上与 Fe_2O_3 的近边结构相同。

EXAFS 结果(Barrett 等,1989a 和 1989b)证实了这些现象。与近边数据一致,抛光的钢表面是类金属的。主导结构是体材料钢的结构,虽然第一壳层(f.c.c.)振幅有些降低。腐蚀 4min 以后,金属钢的 f.c.c. 结构已经消失了,傅里叶变换实质上与八面体 Fe_2O_3 相同。

• p. 568 •

这些结果说明,抛光的表面虽然还保持其金属的特征,但是已显示出初期氧化的迹象。随着腐蚀的进展,表面组分中 Fe 富集了,氧化态增加了。氧化形成的第一个氧化物相大概与 Fe_3O_4 相似,但是进一步反应优先形成了 Fe_2O_3 型的 Fe(Ⅲ)氧化物。

8.2.8 相变时 K_2ZnCl_4 中 Zn 周围原子环境的变化

调制且无公度的结晶相的形成常常伴随着原子结构很微妙的变化，这些变化用常规的分析方法是难以探测的。EXAFS 能用来探测这样的变化，曾用于分析四氯锌酸钾（K_2ZnCl_4-KZC）中 Zn 原子周围局部环境的变化。KZC 晶体具有铁电体（Gesi，1978）结构（正交结构，$Pn2_1$，Mikhail and Peters，1979），是有公度的，其波矢量 $q=a^*/3$，在温度接近 127℃和 282℃时发生相变（Gesi，1978；Gesi and Iizumi，1979；Jacobi，1972；Itoh 等，1980）。在锁定相变温度（≈127℃）以上，其结构是沿着准六角 a 轴，其波矢量 $q=1/3(1-\delta)q^*$ 的无公度调制结构，其偏离参数 δ 随着温度增加（Kucharczyk 等，1982），直到 284℃，在此温度下结构转变为顺电体，其空间群为 *Pnam*。

在室温结构中 Zn 原子周围的环境形成一个畸变的四面体（Mikhail and Peters，1979），Zn-Cl 原子间距的范围由 0.2241 到 0.2289nm。曾用 EXAFS 研究了 127℃和 282℃的 KZC 结构中的 Zn 原子周围的结构变化。试样装在一个小型炉子中（Bhat 等，1990a），记录了透射 EXAFS 谱与温度的关系（Bhat 等，1990b）。

• p. 569 •

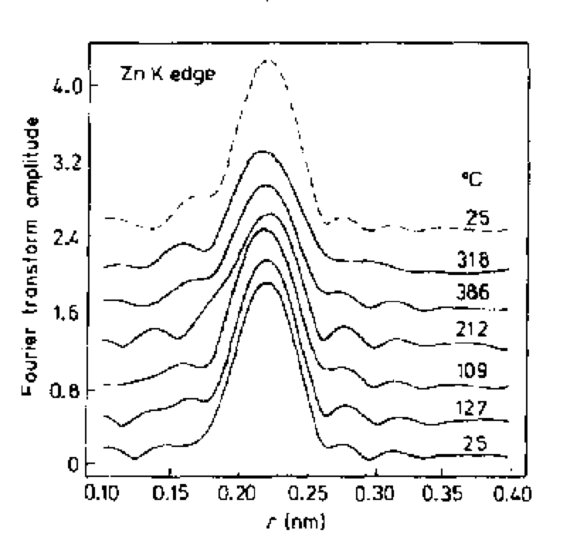


图 8-12[1)] 作为温度函数记录的 EXAFS 数据的傅里叶变换（Bhat 等，1990b）。

图 8-12 所示为 EXAFS 数据的傅里叶变换与温度的关系。表 8-2 中的数据为用最小二乘法拟合 EXAFS 得到的结构参数。在模拟的德拜-沃勒因子中可以看到与相变相联系的预期的无序度的增加，由傅里叶变换中振幅的减少可以看出无序度的增加是显著的。作为温度函数的四面体畸变的变化在表 8-2 中也得到证实。虽然 Zn 的径向分布函授（RDF）是 12 个邻近分布的 Zn-Cl 键长之总和，一个二壳层模型对深入了解近邻壳层的相对权重随温度的变化是有用的。在 212℃以下，数据可以用权重（2：2）的二壳层模型来描述，其中 Zn-Cl 距离大约为 0.220nm 和 0.229nm，而在 212℃以上权重分别变为大约 1.5：2.5。

表 8-2 用两壳层模型表征的 KZC 中的四面体畸变（Bhat 等，1990b）

T(℃)	N	r(nm)	A(nm²)	N	r(nm)	A(nm²)
25	2.0	0.221	0.00007	2.1	0.229	0.00007
127	2.0	0.220	0.00012	2.0	0.227	0.00008
212	1.4	0.216	0.00009	2.7	0.228	0.00008
286	1.4	0.218	0.00018	2.7	0.227	0.00013
(25	2.0	0.221	0.00007	2.0	0.229	0.00007)

---

1) 原文中图 12、13 和 14 的图与图例不符，图的顺序有误（图 12 应为图 14，图 13 应为图 12，图 14 应为图 13），已根据原文内容改正。 译者注

再回到室温后结构恢复到接近相变前观测的结构。这就是说，虽然 X 射线形貌显示（见 8.6 节）这些相变确实导致宏观结构的变化，即产生了缺陷（El Korashy，1988），但是这个研究表明，这些变化与局部原子结构的变化无直接关系。

8.2.9 甲酸镍分解的动态研究

曾经证明（Frahm，1989a 和 1989b），用快扫描或 QEXAFS 技术能得到高质量的 X 射线吸收谱。QEXAFS 使用单色器轴连接扫描和数据的时间积分，而不是常规的步长/计数方式。数据采集时间的改善是明显的，并且也为把这一技术用于化学体系的结构变化，特别是转变过程较慢的情况（≈1min）开辟了可能性。

此处用甲酸镍二水化合物[$Ni(COOH)_2 \cdot 2H_2O$，以下简称为 NF]的分解为例来说明此技术用于热诱发固态分解的研究。试样装于一个小的透明的炉子中（Bhat 等，1990a），此炉子可工作在 25－320℃范围内。记录了 QEXAFS 谱随温度的变化（Edwards 等，1990）。

NF 的微分扫描量热测量在温度 170℃、210℃和 270℃发现三个明显的结构。这三个结构是起源于含水甲酸盐向无水甲酸盐的转变（A），从无水甲酸盐向氧化物转变（B）和从氧化物到金属的转变（C）（Vecher 等，1985；Iglesia 和 Boudart，1984；Waiti 等，1974）。反应成为金属态的过程是由成核和长大机制完成的（Waiti 等，1974），这由等温的（$T=257$℃）傅里叶变换 QEXAFS 数据（取自靠近转变 C 的亚稳态区域）而得到证实（图 8-13）。

转变的相的本质清楚的示于图 8-14 的室温 EXAFS 数据中。可以看到，再循环的材料结构与金属更相似，而不像氧化物结构。主要的差别是在甲酸盐中观测到明显的振幅减小，这表明形成了相当小的金属原子团。用曲面波理论（Gurman，1988）对数据进行了模拟处理。根据不同半径的球形原子团（表 8-3），模拟的准确数据对 Ni 周围的假设的径向分布，提供的粒子尺寸大约为 0.5nm。这个结果与衍射线宽化测量的粒子尺寸符合得很好（Waiti 等，1974）。

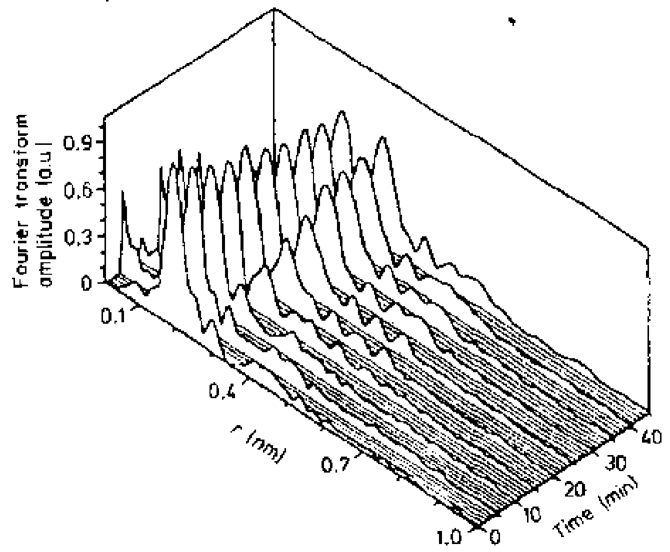


图 8-13 在接近转变 C 的亚稳态区原位记录的等温甲酸镍二水化合物的 QEXAFS 的 K 边傅里叶变换（积分时间 100ms，扫描速度 20mdeg/s）

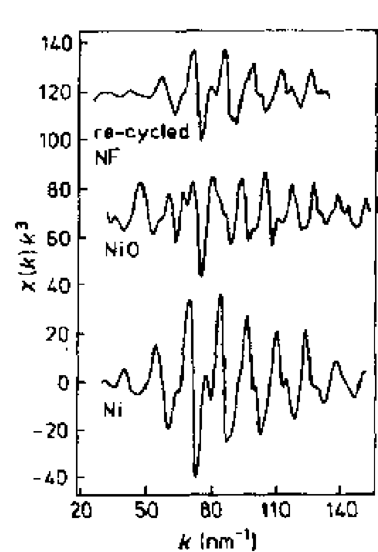


图 8-14 室温下记录的 Ni K 边的 k^3 加权 EXAFS 数据，与热循环甲酸镍二水化合物、NiO 和金属 Ni 的比较

表 8-3 计算的 Ni f.c.c. 径向分布函数和原子团尺寸的函数关系与循环的甲酸镍盐准确数据的比较

原子团半径(nm)	原子团中原子数	第一壳层	第二壳层	第三壳层	第四壳层
0.3	13	5.54	1.85	3.69	0.92
0.5	55	7.85	3.27	9.60	4.15
0.8	201	9.43	3.94	14.57	6.86
∞	∞	12.00	6.00	24.00	12.00
This data		5.8	3.1	10.9	4.7

• p. 570 •

8.2.10 Pt/Re 催化剂使用中硫化处理的作用

重整催化剂的制备涉及许多经典的但缺乏了解的基本步聚，例如浸渗、煅烧和还原、继之以一些改性处理，例如硫化。Oldman(1986)证明了 EXAFS 在表征和优化 Pt/Re 催化剂的硫化阶段的可用性。图 8-15 为不同氧化阶段 Pt L_3 吸收边谱。在吸收边上，通过完全允许的准原子跃迁(2p→5d)发生吸收，其强度取决于未占满的价能级的数目。在归一化的白线幅度和氧化态之间有非常好的相关性。

• p. 571 •

吸收边数据、傅里叶变换(图 8-16)和 EXAFS 数据的最小二乘法拟合表明，低劣的催化性能与 Pt 完全转化为 PtS 有关(在 0.231nm 四个硫原子)，而 Re 则完全没有硫化。一个新的硫化处理工艺表明，Pt 和 Re 都部分转化了。PtS 在 Pt 上形成一个保护层，防止了空气氧化，而 Re 显然没有这种保护方式。在 450℃原位还原条件下，RtS 完全还原为 Pt f.c.c. 结晶体，而 ReS_2 则保持不变。

8.3 X 射线衍射研究结构

8.3.1 简况

高的通量、宽的谱范围(可调谐性)和低

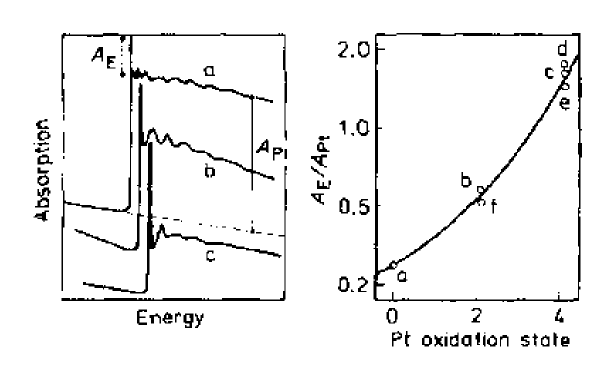


图 8-15 一些标准材料的 L_3 吸收边 XAS，表明归一化的白线强度(A_E/A_{Pt})与氧化态之间的相关性(Oldman，1986)；(a)Pt 箔；(b)$PtCl_2$；(c)$PtO_2 \cdot 2H_2O$；(d)$Na_2Pt(OH)_6$；(e)H_2PtCl_6；(f)PtS

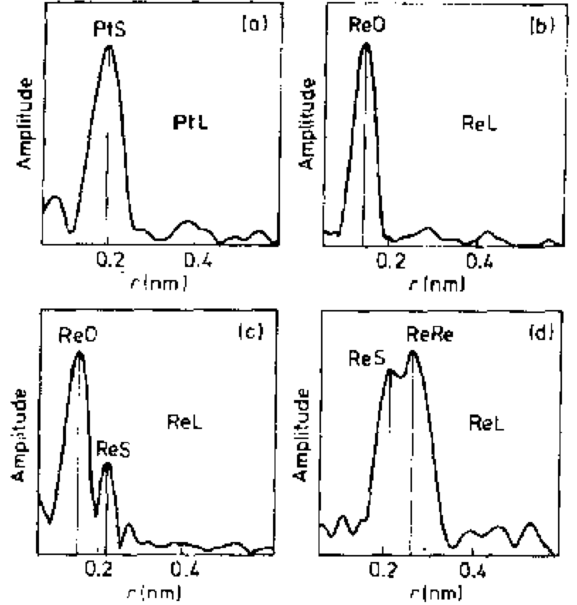


图 8-16 氧化铝上 2.5%Pt/2.5%Re 无相移的 k^3 加权傅里叶变换。(a)Pt L_3 吸收边；(b)Re L_3 吸收边，两者都是原始的硫化工艺，随后曝露于大气；(c)Re L_3，修改的硫化工艺，然后曝露于大气；(d)在 450℃下 H_2 中还原的 Re L_3 吸收边

的本征发散，使同步辐射成为研究结晶固体中长程有序的最佳的辐射源。在过去的 10 多年，这些特性曾被用来研究结晶粉末、单晶和有序界面的表面，既使用白光束，也使用单色光衍射技术。

日常使用的常规 X 射线分析是用定晶器来确定小的和中等尺寸的分子的三维结构。对于大多数晶体结构而言，同步辐射并没有提供显著的超出实验室基本技术的优点。这就是说同步辐射用于单晶研究是注重于那些研究领域，即这个光子源的特殊的、独一无二的特性用来解决特殊的问题。这样的研究分成许多组：大分子生物学系统（例如蛋白质和病毒）；高分辨粉末衍射和能散衍射；近完整单晶的动力学衍射研究；X 射线驻波术和表面衍射。用于生物学系统的研究超出了本评论的范围，读者最好去阅读这个论题的诸多评论（例如，Helliwell，1984 和 1991）。本评论描述了表面和界面研究（见 8.4 节），X 射线驻波（见 8.5 节）和近完整晶体的形貌评价（见 8.6 节）。

• p. 572 •

8.3.2 高分辨粉末衍射

8.3.2.1 简况

按 Bragg/Brentano 几何条件的常规的粉末衍射分析，由于试样偏离对中或者束聚焦误差，容易产生峰位移和变形。使用同步辐射源能获得非常好的角分辨（Cox 等，1983；Hastings 等，1984）。Hart，Parrish 及其合作者设计了专门用于同步辐射的衍射仪（Hart 和 Parrish，1989；Parrish 等，1986；Hart 和 Parrish，1986；Lim 等，1987）。

图 8-17 是用于 Daresbury SRS 的 8.3 站的粉末衍射仪的示意图（Cernik 等，1990b）。波长由 Si(111)单色器选择，其工作波长范围为 0.07～0.25nm。入射束截面由水平和垂直入口狭缝确定。试样装在平板试样台上，试样台可绕两个轴转动，一个轴垂直于衍射仪的

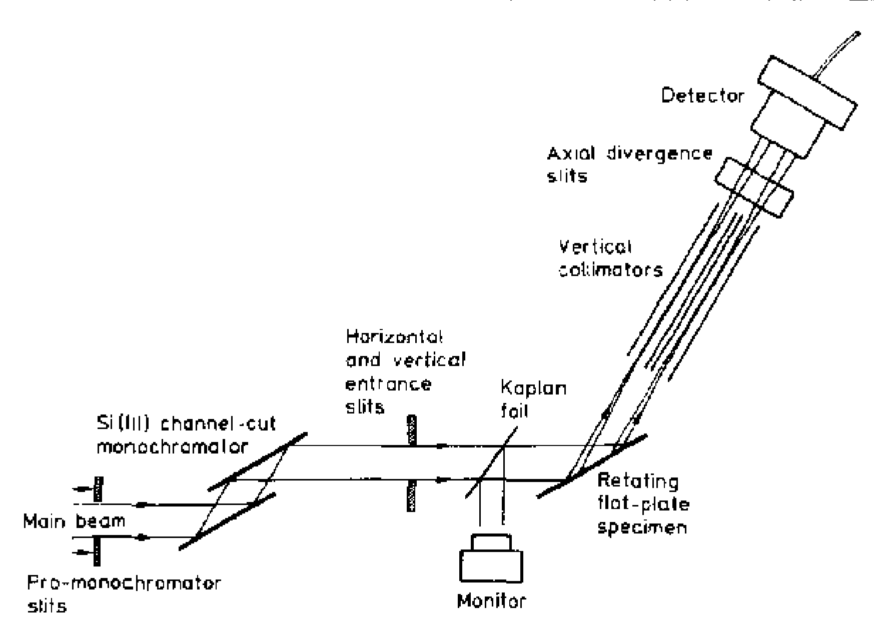


图 8-17 SRS8.3 站的平行束粉末衍射仪（Cernik 等，1990b），由 Si(111)单色器、狭缝、转动的平板试样架、两圆光学编码衍射仪、衍射束准直器和 Ar/Xe 正比探测器构成

轴，另一个轴垂直于同步加速器轨道平面的轴。衍射仪的角分辨是由一组平行的不锈钢薄片确定的，这些薄片安装于一个真空容器中，以减少空气的散射。这些薄片装到 2Θ 臂梁上，衍射辐射在 2Θ 臂梁的端点准直以后由 Ar/Xe 正比探测器检测。

• p. 573 •

8.3.2.2 钨点阵参数高分辨精确测定

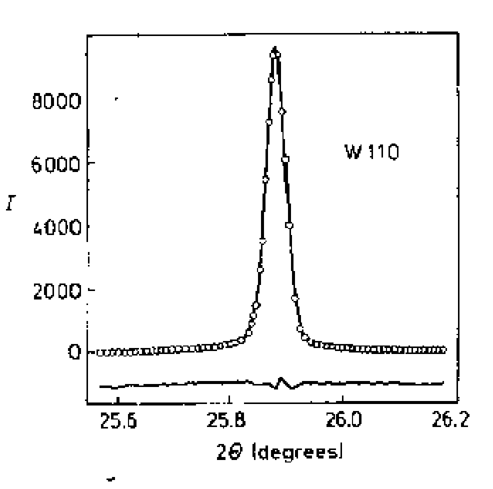


图 8-18 W 的高分辨粉末衍射(Hart 等，1990)。110Bragg 反射峰形：空心圈为实验数据，实线为用准 Voigt 函数拟合的理论曲线，下面的曲线是理论值和实验值之差

Hart 等(1990)的工作证明了同步辐射粉末衍射可得到的高分辨率，他们在测量钨的点阵参数时显示了可达到的精度。为此，在 Daresbury SRS 的 8.3 站用两个波长(0.1nm 和 0.125nm)收集了四组数据。Si(SRM640B，从 NIST 得到的)作为内标与试样混合在一起，Si：W 是 3：1。收集数据的 2Θ 是 60°和 100°之间。实验数据用准 Voight 函数拟和(图 8-18)。对于 2Θ 峰值位置的确定在 0.1mrad 以内。所有的拟和函数都是完美对称的，对于 2Θ 其半宽度在 0.05°和 0.07°之间。计算和测量的 2Θ 值最大偏差为 0.0005°，由此给出的点阵常数准确度为 ppm。W 的点阵常数被定为是 0.3165629(19)nm。

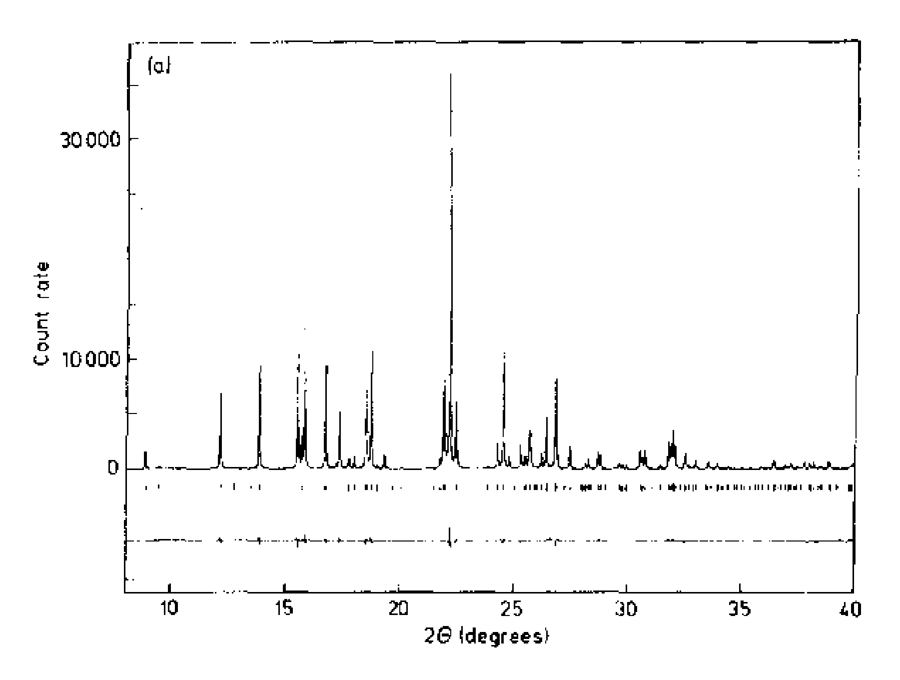
8.3.2.3 用 Rietveld 方法精确测定甲腈咪胺的结构

用常规的单晶法确定分子结构，常常由于难以制备足够量的晶体而受到限制。甲腈咪胺[$Cd_3(OH)_5(NO_3)$]是药物学感兴趣的强力组胺抗体，曾经用从头算法(Cernik 等，1990a)确定了它的分子结构。用 Θ/(2Θ)几何条件在 2Θ 为 6°和 105°之间收集数据。氢原子以外的原子位置由最小二乘法循环迭代和傅里叶合成直接法得到。这些位置再由 Rietveld 方法精确确定(Rietveld，1969；Murray 等，1990，见本卷第四章 4.14.8 节)，在氢原子预期的位置上傅里叶合成差值为正电子密度。然后把这些位置也容纳入分子结构中。图 8-19a 为采集的衍射谱图和根据 Rietveld 方法模拟的谱图。最终的晶体结构[图 8-19(b)]发现是一个单胞有四个分子的单斜晶系，空间群为 $p2_1/n$。可用从头算法求解的包含有非约束氢位置的低对称性有机体系的结构，是对同步辐射粉末方法的一个严格检验。

8.3.2.4 生长环境对长链碳氢化合物结构的影响

• p. 574 •

鉴于柴油中石蜡晶化的有害影响，了解同族 n 烷混合物的晶体结构是相当重要的。曾研究了晶化环境对沉淀的石蜡结构可能的影响(Gerson 等，1990；Cunnigham 等，1991a)，所用的模拟体系是二十烷($C_{20}H_{42}$)和二十二烷($C_{22}H_{46}$)的混合物，后者是由熔液和十二烷再结晶出来的。从包含有多种低对称晶系相的试样得到的 X 射线衍射图非常复杂，这些高质量高分辨率数据的衍射图需要指标化。衍射图的复杂性如图 8-20(a)所示，这是从一个 18%二十烷和 82%从十二烷晶化出来的二十二烷构成的样品的衍射图的中心部分。在



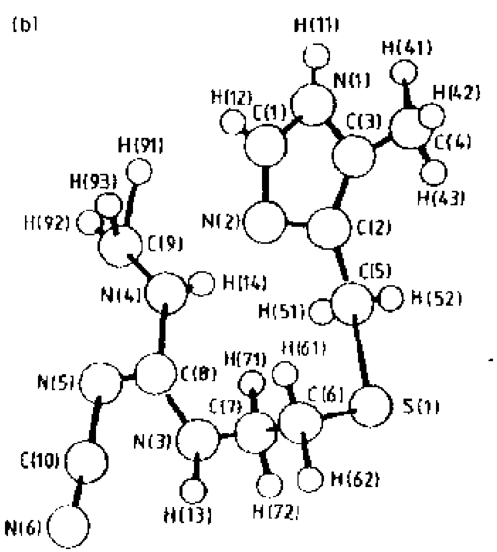


图 8-19 甲腈咪胺晶体结构：(a)实验数据与 Rietveld 计算结果，垂直线指明所有预期的衍射峰的位置，下面的曲线是实验值与理论值之差；(b)计算的分子结构模型(Cernik 等，1990a)

图 8-20b 中的三组(001)峰清楚地指明了这样的混合物中存在的相的数目。

· p. 575 ·

从表 8-4 总结的精确的单胞参数和点阵面间距数据中，可清楚地看到混合的同族相系。从熔融结晶出来的试样的结构证实了 Lüth 等人(1974)的观测：纯的和混合的同族结晶分别具有三斜结构(单胞中一个分子，$z=1$)和正交结构($z=4$)。在混合物中观测到的正交 相被认为是与已知单一的奇 n-烷有关的结构，主要差别在于分子的无序程度(Lüth 等人，1974)。相同的混合物从十二烷结晶出来时，观测到不同的行为，这时出现了相当复杂的相行为，涉及许多晶体结构，其中包括从混合物相分离出来新的多晶形，其成分范围从≈45%—90%二十二烷。

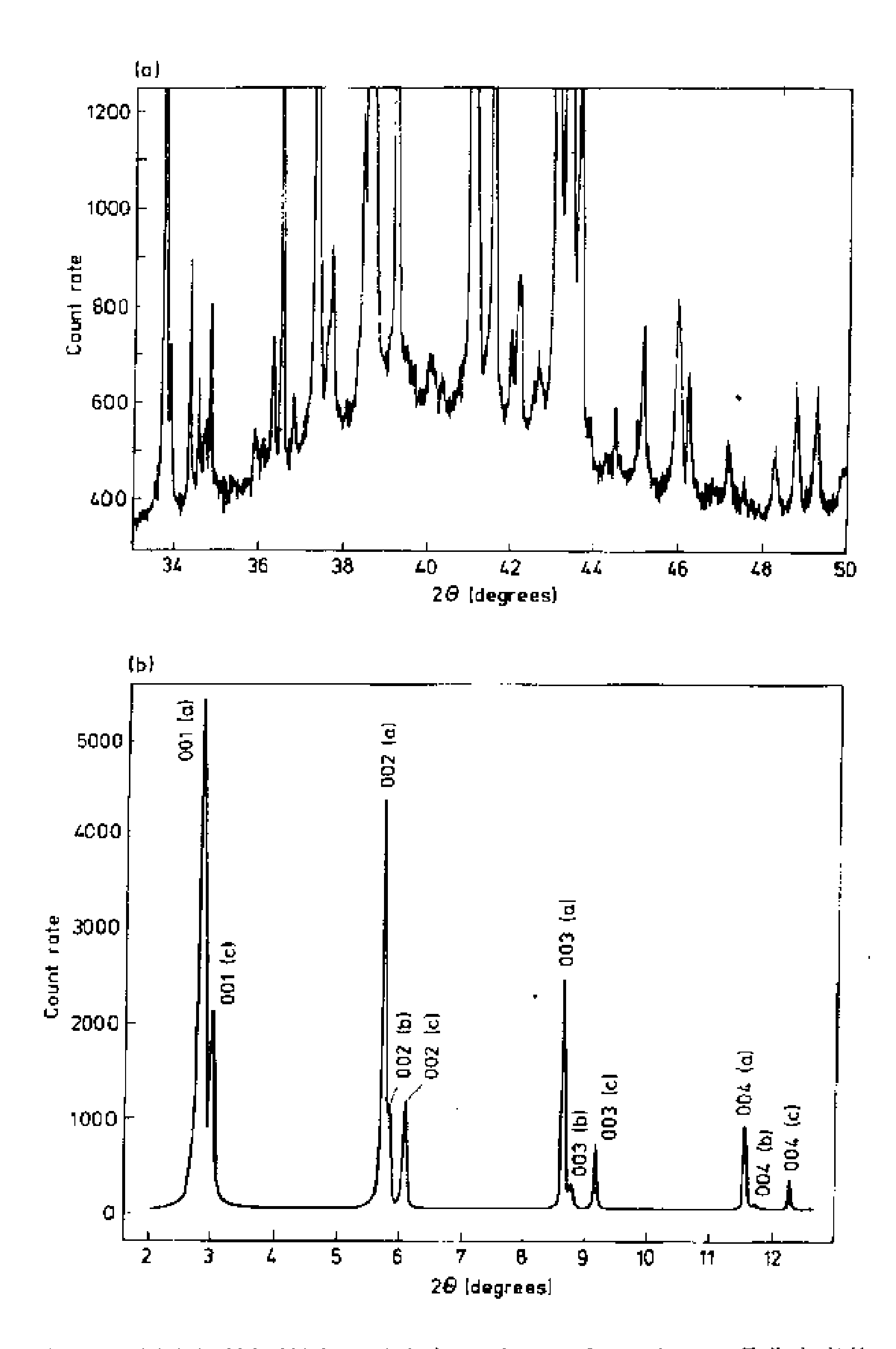


图 8-20 同步辐射衍射图，显示出由 18%$C_{20}H_{42}$和 82%$C_{22}H_{46}$晶化出来的$C_{12}H_{26}$的混合物的相分离：(a)宽角度衍射图；(b)低角度衍射图(Cunningham 等，1990b)

• p. 576 •

在晶体学上，混合的同族正交和三斜($z=2$)相可以认为是由二十烷和二十二烷分子在可用的晶体位置上随机分布的位置无序的晶体结构。由于部分分子转动可能出现进一步的无序，因为无序的正交结构中分子装配的困难，造成了单胞中的原子密度低于从单一的 n-烷系统中观测到的原子密度。

在第 5 卷第 8 章 8.2.3 节中讨论了用同步辐射 X 射线研究高压下的相变。

表 8-4　从熔化态和十二烷再结晶出来的 $C_{20}H_{42}$ 和 $C_{22}H_{46}$ 同族混合物的单胞参数

C20 : C22	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)	* (nm³)	z	生长方法
100 : 0	0.428	0.482	2.552	91.00	93.54	107.39	0.501	1	熔融/溶液
99 : 1	0.429	0.483	2.555	91.42	93.49	107.41	0.503	1	溶液
	0.499	0.769	5.797	90.00	90.00	90.00	0.536	4	
84 : 16	0.502	0.769	5.633	90.00	90.00	90.00	0.443	4	熔融
64 : 36	0.504	0.767	5.747	90.00	90.00	90.00	0.550	4	溶液
50 : 50	0.502	0.766	5.825	90.00	90.00	90.00	0.556	4	熔融
40 : 60	0.504	0.762	5.852	90.00	90.00	90.00	0.561	4	溶液
28 : 72	0.498	0.753	5.922	90.00	90.00	90.00	0.559	4	溶液
	0.464	0.698	2.802	84.28	93.22	97.50	0.447	2	
	第三相，最大的点阵面间距＝2.934nm								
24 : 76	0.501	0.752	5.959	90.00	90.00	90.00	0.561	4	溶液
	0.464	0.699	2.818	84.72	92.99	97.39	0.451	2	
18 : 82	0.495	0.753	5.925	90.00	90.00	90.00	0.558	4	溶液
	0.464	0.696	2.802	84.72	93.16	97.46	0.446	2	
	第三相，最大的点阵面间距＝2.921nm								
14 : 86	0.498	0.750	5.923	90.00	90.00	90.00	0.553	4	溶液
	0.464	0.703	2.802	84.51	93.11	97.29	0.449	2	
	第三相，最大的点阵面间距＝2.920nm								
8 : 92	0.463	0.707	2.803	84.66	93.18	97.03	0.453	2	溶液
1 : 99	0.496	0.750	5.861	90.00	90.00	90.00	0.545	4	溶液
	0.429	0.481	2.791	91.77	91.96	107.09	0.550	1	
0 : 100	0.428	0.483	2.793	91.59	92.39	107.83	0.548	1	熔融/溶液

8.3.3　能散粉末衍射[1)]

8.3.3.1　简况

单色同步辐射技术有明显的缺点，只使用了同步辐射源提供的可用的波长带宽的很少一部分（≈0.01%）。用能散技术可以克服这个缺点。能散 X 射线衍射（EDXRD）是用能量相（E）替换的布拉格定律定义的：

$$E(\mathrm{keV}) \approx 6.2/(d \sin \Theta) \qquad (8\text{-}7)$$

其中点阵平面的每组（d）对应于一个单个的能量满足布拉格定律，并且用白光同步辐射源，在固定的探测器角度下，用能量敏感的探头测量得到一个作为能量函数的衍射谱。固定的探头接收条件意味着在几分钟之内就能记录衍射谱图。也因为这是“一束进一束出”技术，可以使用小孔洞环境室进行原位研究。

• p. 577 •

图 8-21 所示为 Daresbury SRS9.7 站专门用于 EDXRD 研究的仪器示意图（Clark，1989；Clark 和 Miller，1990）。由置于固态探头前面、受到探头系统的电子学限制的一组 Soller 狭逢控制轴向发散，也即是分辨率。狭缝是由 25 个 50cm 长间隔为 0.1mm 的金属

1）“能量分散（Energy Dispersive）”，曾译为“能量色散”。“Dispersive”有“分开，散开”之意，在光学（特别是可见光学）中译为“色散”。此处无“色”可言，只是按大小把能量分开，译为“能量分散”简称“能散”为宜。——译者注

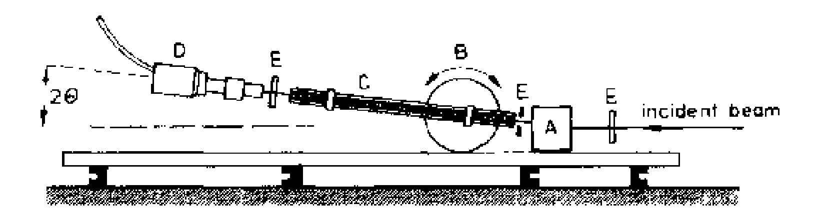


图 8-21 Daresbury SRS 9.7 站用的能散 X 射线衍射装置：试样区(A)、探测器轴(B)、准直器(C)、探测器(D)和狭缝(E)(Cunningham 等,1990b)

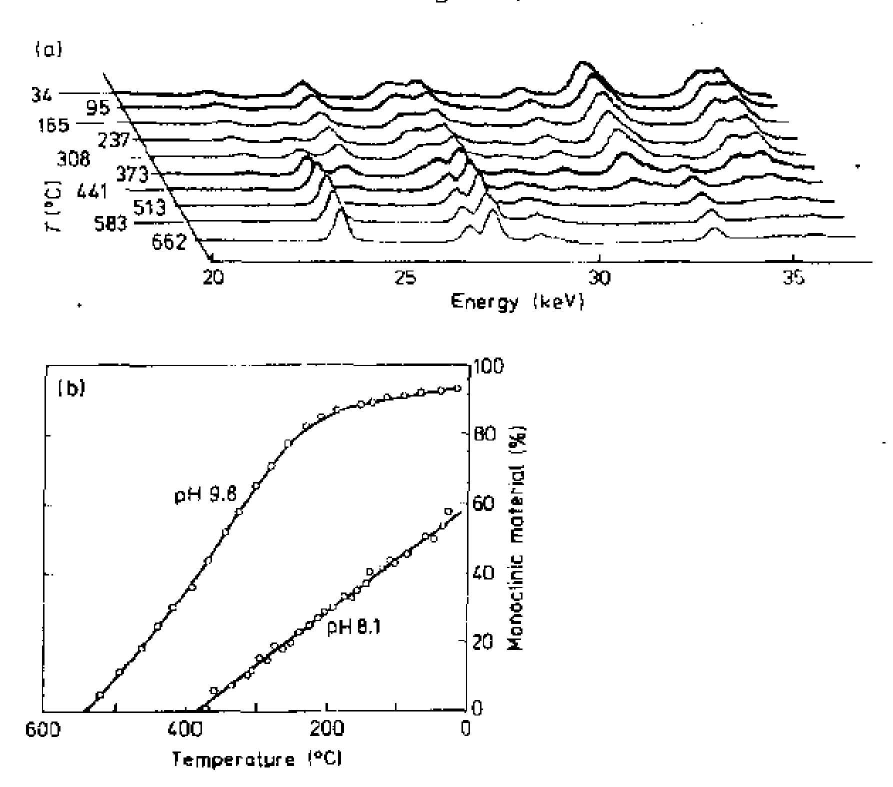


图 8-22 动态能散衍射数据，显示出氧化锆沉淀的转变阶段(Mamott 等,1991)。(a)一系列冷却过程中的部分衍射图谱，在 $T \approx 373$K 处清晰地显示出四角向单斜的转变；(b)在 pH 值为 9.8 和 8.1 时制备的试样中单斜相的生长图，由两个相的相对峰面积估计的

薄片构成。狭缝和探测器都装在 2Θ 旋转臂上。水平和垂直狭缝使入射束的尺寸减小到固态探测器的计数极限之内。

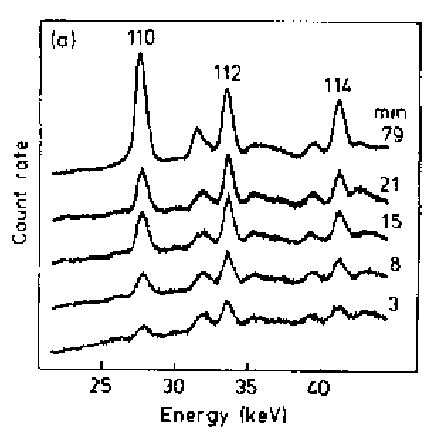
8.3.3.2 原位表征固态化学转变

EDXRD 技术的固定衍射条件，特别适合于原位研究固态中的化学转变(例如 Anwar 等,1990)。这类研究曾用于许多体系，包括锆氢氧化物焙烧的研究(Mamott 等,1991)，混凝土水合作用的研究(Barnes 等,1991)。

锆氢氧化物是合成氧化锆的重要的前期化合物，可由锆盐加碱或者由不溶的锆盐泥浆与碱反应沉淀出来(Houchin,1987)。认为与锆氢氧化物相联系的主要结构单元之一是四聚物，是聚合反应沉淀时连结在一起的(Clearfield,1964)。沉淀粉末随后的焙烧处理使无定形相转变为结晶相，再转变为希望的单斜相。图 8-22 为 Mamott 等(1991)仔细研究得到的能散数据，他们原位研究了 ZrOH 沉淀周围的液体 pH 值变化如何影响合成过程

的动态参数，和如何从四角转变成单斜氧化锆的动力学。他们的研究表明，初始沉淀阶段动力学既直接影响焙烧也影响转变反应的动力学。他们的数据似乎证明了 OH^- 离子起着催化作用，好像 OH^- 离子控制着这个反应的水合阶段和脱水阶段间的平衡。他们发现沉淀时 pH 值增加，则产生过剩的 OH^- 离子，这些离子抑制脱水，增加了聚合速率，最终导致更多的无定形相。

• p. 578 •



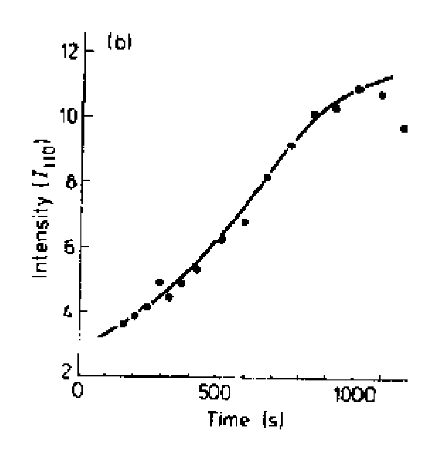


图 8-23 混凝土原位水化时显示 Ettringite 相发展的时间依赖的能散衍射数据(Barnes 等，1991)。(a)110、112 和 114 布拉格反射的衍射图；(b)110 布拉格峰随水化时间的增长图

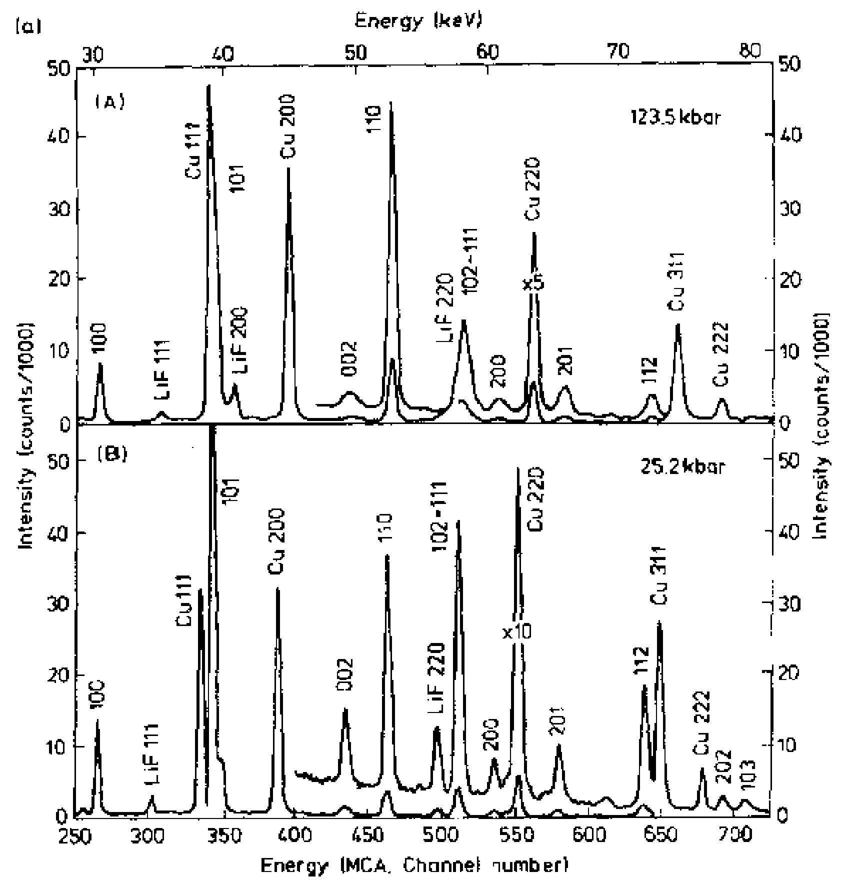
尽管混凝土在建筑工业中的作用非常重要，令人奇怪的是关于混凝土水合过程结构变化的信息却少得可怜。把精细研磨的(未脱水的)混凝土粉末与水混合，典型的混合比为 0.5—0.4，作为混凝土水化作用的开始。凝固时间取决于混凝土本身的性质和条件，时间可短到几分钟。根据三硫铝酸钙盐(也称为钙矾石)，Barnes 等人(1992)曾原位研究了快凝混凝土的水合作用(图 8-23)。图 8-23(a)是作为水合时间的函数的衍射图。分析 110，112，114 衍射峰位可以看到，六角钙矾石单胞的晶格参数 a 和 c 随水化进展而明显增加，例如水化时一个参数增加大约 0.01nm(≈1%)。Barnes 等(1992)把点阵参数的增大归因于原始形成的钙矾石单胞中缺少硫酸盐，由于无水硫酸钙的溶解度相当低，在初期阶段由大量的碳酸盐所代替。图 8-23(b)中的水化反应随时间的进展显示，钙矾石相是在混合后立刻出现的，并以 S 曲线形式继续长大，没有明显的诱发时间。进一步的实验表明，形成最大的相，典型的要 1—2 天时间。

8.3.3.3 高压下结构相变

同步辐射能散衍射非常适用于高压研究(参看第 5 卷第 8 章)，因为它可以探测高压室中微小体积的样品。在 Drickamer 室中可以达到中等压力，在钻石顶头室中可以获得非常高的压力。

• p. 579 •

Hauserman 及其合作者(1989 和 1991)曾用 Drickamer 型高压室测量 TiB_2 的压缩率。这样的测量要求使用同步辐射谱的高能光子部分(>50keV)，因为 X 射线要穿透用几毫米压力传递材料包裹的试样和压力标定材料的混合物。TiB_2 属六角晶系，空间群为 $P6/mm$。Hauserman 等(1989 和 1990)用铜的 4 或 5 级反射确定压力，用 TiB_2 的 6 到 8 级反射计算点阵参数 a 和 c 的变化。图 8-24(a)所示为在 25.2(±0.1)和 123.5(±0.6)kbar 压力下记录的一些数据。点阵常数作为压力的函数测量显示[图 8-24(b)]，TiB_2 的体模量 K_0 是 4.1(±0.2)Mbar，这表明 TiB_2 是已知的最难压缩的材料之一(金刚石的 K_0≈



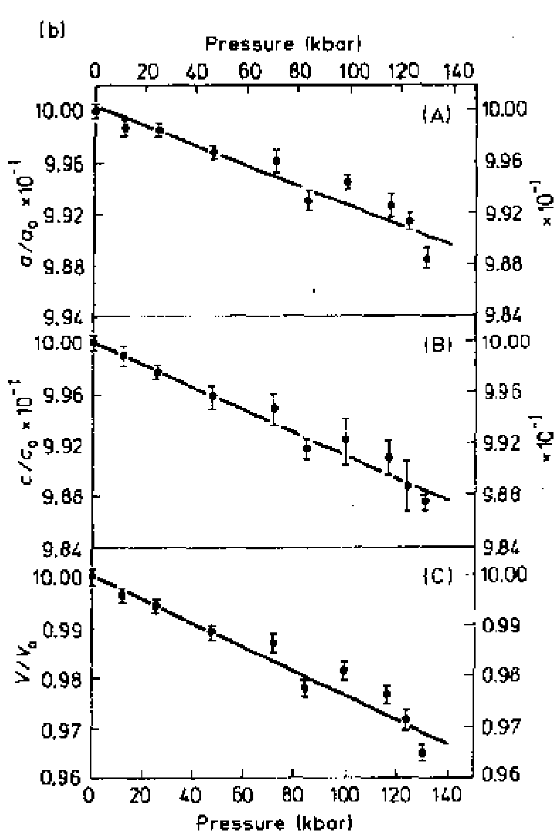


图 8·24 用能散衍射和 Drickamer 型高压室研究 TiB_2 压缩率（Hausermann 等，1991）。(a)123.5 和 25.2kbar 压力下的衍射图谱，加入 Cu 是用来标定压力的，其中也可分辨出某些 LiF 沾污物的峰；(b)点阵常数 a 和 c(曲线 A 和 B)、单胞体积(曲线 C)随压力的变化

4.4Mbar)(Mcskimin 和 Bond,1957),是一种潜在的有用的工业材料。

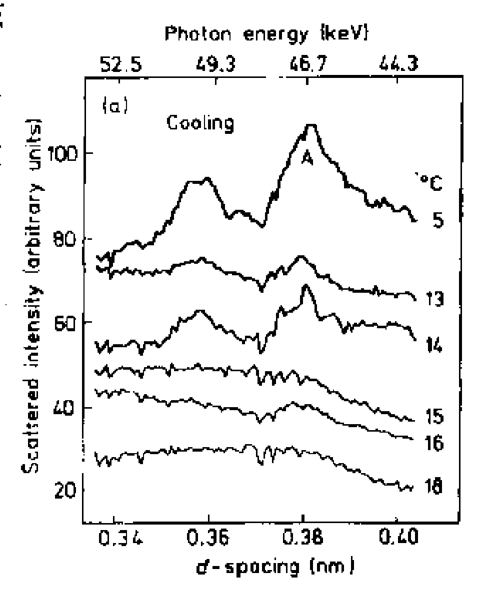
与 Drickamer 室的中等压力不同,用钻石顶头室可获得很高的压力(可达≈1Mbar)。由于钻石不仅对 X 射线透明,对光学频率也透明,钻石是理想的窗口材料。压力室窗口材料对可见光透明,就可以使用红宝石的荧光线,它的位移与压力成线性关系,可用来标定压力室的压力。

· p. 580 ·

自从 Bednorz 和 Müller(1986)在 La-Ba-Cu-O 系中发现了 30K 温度的超导电性以后,人们对混合金属氧化物的固态性质的兴趣明显增加了。Chu 等(1987)显示了,压力达到 2kbar 时,超导的最高温度增加到 52.5K。这个工作导致在理论上和实验上的努力大增,以期获得对高温超导机制的了解。Akhtar 等(1988)用能散衍射研究了在钻石顶头高压下固态反应(Longo 和 Raccah,1973)制备的 La_2CuO_4 的结构。总结于图 8-25 中的数据表明,直到≈150mbar,点阵常数随压力增加而线性减小,c/a 轴比接近常数表明,这个材料的压缩率是各向同性的。Akhtar 等(1988)把他们的数据与能带结构计算(Stocks 等,1988)联系起来,似乎表明,由于 La-O 交互作用的 3-d 网络使离子间成键成为这个材料的主导。这个行为与已知的 $Cu\text{-}O_2$ 层产生的 2-d 磁性不同(Shirane 等,1987)。

探针。与可见光相比,波长短得多的X射线应该能够比常规方法,例如光学浑浊度法(Gerson 等,1991b),在小得多的尺度上检测到晶体成核。用同步辐射高的能量,EDXRD 技术曾用于原位收集从溶液晶化时 n-烷的粉末衍射图(Gerson 等,1990;Cunningham 等,1990 和 1991)。但是由于溶液加热,这个技术的普遍应用受到某种程度的限制。

Doyle 等(1991)最近的工作汇总于图 8-26 中,采用的是一种修改的 EDXRD 技术,即使用快速扫描单色器提供所需的能散波长范围。图 8-26(a)为二十烷从饱和的十二烷溶液中晶化时的衍射图谱。很好分辨开的 Bragg 峰证明,从溶液环境中可以得到二十烷晶体原位衍射数据。在恒定能量下衍射强度扫描[图 8-26(b)]用来探测晶化的开始,发现三个不同阶段:首先,在 20~18℃之间,散射强度几乎不变,表明不存在结晶材料;其次,在 18－14℃之间,随着晶化的进展,散射强度近似线性增加,最后,低于 12℃强度保持不变,表明材料完全晶化。虚线表示用自动浊度计得到的等价的实验数据(Gerson 等,1991a)。两个实验结果虽然相似,用X射线收集的数据初始斜率有明显的不连续性,这提供了强有力的证据,证明晶化之前液相明显有序。



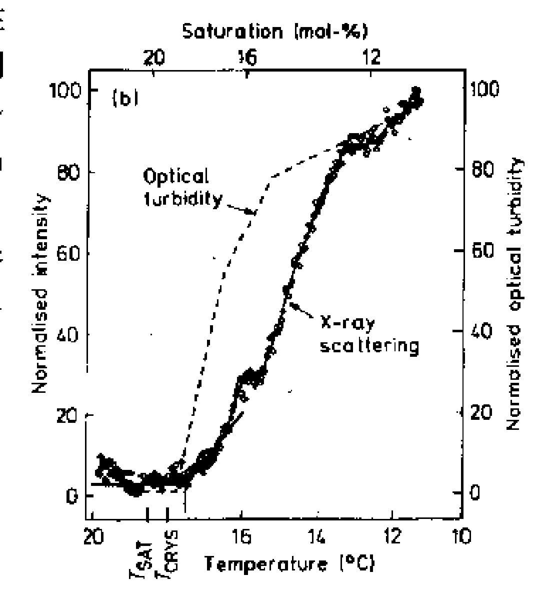


图 8-26 用波长扫描 EDXRD 技术取得的 12-烷中 20%20-烷饱和溶液晶化时的原位数据(Doyle 等,1991),探测器 2θ 角为 4°。(a)不同温度下的一系列衍射峰;(b)在(a)中标有 A 的衍射峰的衍射束强度作为溶液冷却(0.5℃/min)的函数曲线(◇◇◇◇),浊度数据(----)也画于图中,以作比较

• p. 582 •

8.3.4 劳厄衍射

8.3.4.1 简况

自 1921 年(Friedrich 等,1921)发表第一个劳厄衍射图以来,这个技术已被冶金学家和矿物学家用作常规确定晶体取向和对称性的方法。这个技术的一般应用已由 Amoros 等(1975)引用大量文献写于书中。

劳厄法用一个固定的晶体和多色的X射线束,因此同步辐射是用于此目的的理想的源,对于常规应用更有许多优点超过了传统的源。很宽的谱范围可提供含有极大量信息的衍射图(几千次反射)(Cruickshank 等,1987),并且高度准直的束提供非常高的分辨率。但是,其中最主要的,是由于束具有高的强度,可以在很短时间内(0.1－1s)记录很小的晶体(≈100μm^3)的衍射图(Andrews 等,1988),这

样就可以在材料制备的初期阶段，只有很小的晶体可用时，用这个技术来研究晶体的结构和性质。它也提供了另一种动态探测和原位检验处理过程中结构变化的方法。

· p. 583 ·

同步辐射劳厄技术更大的优点是它能用来确定分子结构。较早，布拉格(1949，1975)低估了这个技术，他认为几级反射可能重叠在一个劳厄衍射斑上，这样就无法计算电子密度分布图，从而否定了这个技术。Cruickshank 等(1987)的工作表明，使用同步辐射多级衍射斑重叠的问题就不成其问题了。联合上面的优点，为用小的晶体在短时间内确定不稳定材料的分子结构(Andrews 等，1988)开辟了道路。也可以追踪分子结构的动态变化，即使是复杂的体系，例如磷酸化酶-b 晶体催化剂(Hajdu 等，1987)和胰岛素的不同分子形式间的相变(Reynolds 等，1988)。

8.3.4.2　仪器装置和实验方法

示于图 8-27 中的典型劳厄衍射系统，是用在 Daresbury 同步辐射源的。最前端是水冷的碳化钨光阑，接着是一组薄金属箔构成的衰减器，以减小软 X 射线对试样的损伤，再后是入射束监视器。接着是准直系统，由控制几毫秒曝光的快门和针孔准直器构成。这一装置为装在有两个正交转动轴的测角台上的晶体提供定时间的和确定的光束。数据记录在高速软片上(例如 Reflex25)。对于通常体积的晶体(≈1mm)曝光时间只要几分之一秒，对于很小的晶体也只需几秒或几分钟。

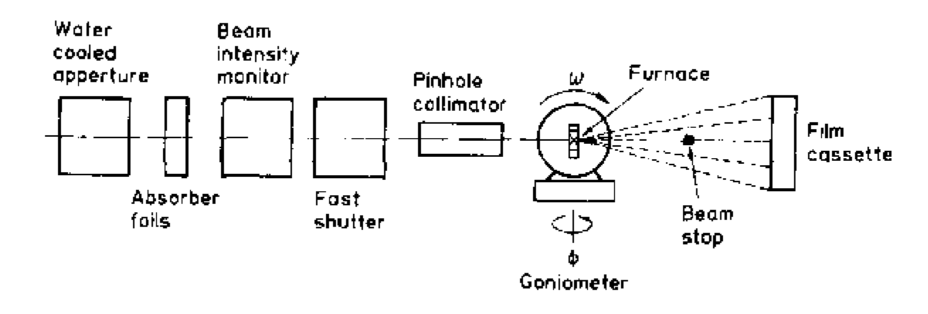


图 8-27　Daresbury 同步辐射源使用的劳厄衍射照相机示意图

· p. 584 ·

8.3.4.3　辐照损伤

使用这个方法也与使用同步加速器束的全部谱范围的其它同步辐射方法一样，也出现了辐照损伤的问题(Roberts 等，1982；Bhat 等，1982，1984 和 1988)。正确使用置于系统最前端的衰减器可使辐照损伤减至最小。我们发现对辐照超敏感的材料，例如氯酸钠，加一个 Al 吸收片(200－1000μm)即可滤掉大部分较软的辐射，使实验安全进行，测量时间虽然增加(至少为 10－1000 倍)但仍可被接受。对于不大敏感的无机材料和有机材料，较薄的滤片就可提供满意的结果。辐照损伤最明显的结果是衍射斑点的周围逐渐发展的径向星芒。计算星芒的发展速度可以给出结构损伤的信息，并可与其它的因子，例如与色心的形成联系起来(Halfpenny 等，1991)。估计辐照损伤的程度，是所有这类同步辐射实验的重要基础，因为许多工作都牵涉到试样中应变的出现和发展。

表 8-5 由同步辐射劳厄衍射确定的某些有机晶体的嵌镶结构发散

物质	分子式	晶系	生长方法	试样尺寸(mm)			累积剂量(Mrad)	嵌镶结构发散	备注
				h	v	t			
苯甲酸	C_6H_5-COOH	单斜	熔融	23	21	6.0	0.5	−24″	均匀应变的
蒽	$C_{14}H_{10}$	单斜	熔融	18	8	2.0	1.7	−1.6°	非均匀应变的,试样变色
萘	$C_{10}H_8$	单斜	熔融	12	6	2.0	5.2	−2°	非均匀应变的
联二苯	$C_6H_5-C_6H_4-C_6H_4$	单斜	熔融	31	10	4.0	1.3	−7°	非均匀应变的
芪	$C_6H_5-(CH_2)_2-C_6H_5$	单斜	熔融	21	11	3.0	0.4	−2.5′	均匀应变的
对苯二甲酸	$COOH-C_6H_4-COOH$	三斜	溶液	0.1	0.1	0.1	0.1	−27′	非均匀应变的
TTF-TCNQ[a]	$C_6S_4H_4 \cdot C_{12}N_4H_4$	单斜	扩散	10	3	0.1	9.9	−70″	没有星芒,可分辨某些微观缺陷
二苯甲酮	$C_6H_5-CO-C_6H_5$	正交	溶液	22	15	1.5	58.7	−70″	微观缺陷,不可分辨,试样有些变色
二苯甲酮	$C_6H_5-CO-C_6H_5$	正交	熔融	8	8	2.0	5.9	−50′	均匀应变的
联苯酰	$C_6H_5-(CO)_2-C_6H_5$	三角	熔融	7	7	2.0	11.1	−6′	均匀应变的试样变色
芴酮	$C_6H_4-CO-C_6H_4$	正交	溶液	15	12	1.5	47.8	−70″	没有星芒,可分辨某些微观缺陷
咔唑	$C_6H_4-NH-C_6H_4$	正交	熔融	13	5	1.0	12.9	−70″	没有星芒,表面损伤使体缺陷模糊
金刚烷	$(CH)_4(CH_2)_6$	立方	溶液	3	3	3.0	9.8	−70″	可分辨微观缺陷
金刚烷	$(CH)_4(CH_2)_6$	立方	熔融	8	8	2.0	7.0	2.7°	非均匀应变的
尿素	$CONH_2$	四方	溶液	4	3	0.5	0.6	−70″	没有星芒,可分辨某些微观缺陷
尿素	$CONH_2$	四方	溶液	2.5	2.5	2.5	0.3	−1′	几个(<10)微小晶体,单个晶粒低的星芒
尿素/氯化钠	$CONH_2 \cdot NaCl$	正交	溶液	13	6	1.0	1.0	−10′	有些局域化的表面应变
异戊四醇	$C-(CH_2OH)_4$	四方	溶液	12	8	2.0	2.4	−8′	低的星芒,可分辨某些微观结构
草酸二水化物	$COOH\ COOH \cdot 2H_2O$	正交	溶液	21	5	3.0	0.3	−11′	厚试样,低的星芒,可分辨某些表面缺陷
n-二十烷	$CH_3-(CH_2)_{18}-CH_3$	三斜	熔融	5	5	2.0	5.2	−2°	非均匀应变,显著的辐照损伤
PYTS[b]	$R=CH_3-C_6H_5-SO_2-O-CH_2$	单斜	溶液	5	5	2.0	3.5	−10′	低的局域化的应变
TCDU[b]	$R-C_6H_5-NH-CO-O-(CH_2)_4-$	单斜	溶液[c]	3	3	1.0	5.9	−70′	均匀变更
DDEU[b]	$R=C_2H_5-NH-CO-O-(CH_2)_3-$	单斜	溶液	6	2	0.1	1.7	−1.9°	非均匀应变

a. 四环富瓦烯—四氰基喹啉苯二甲烷。

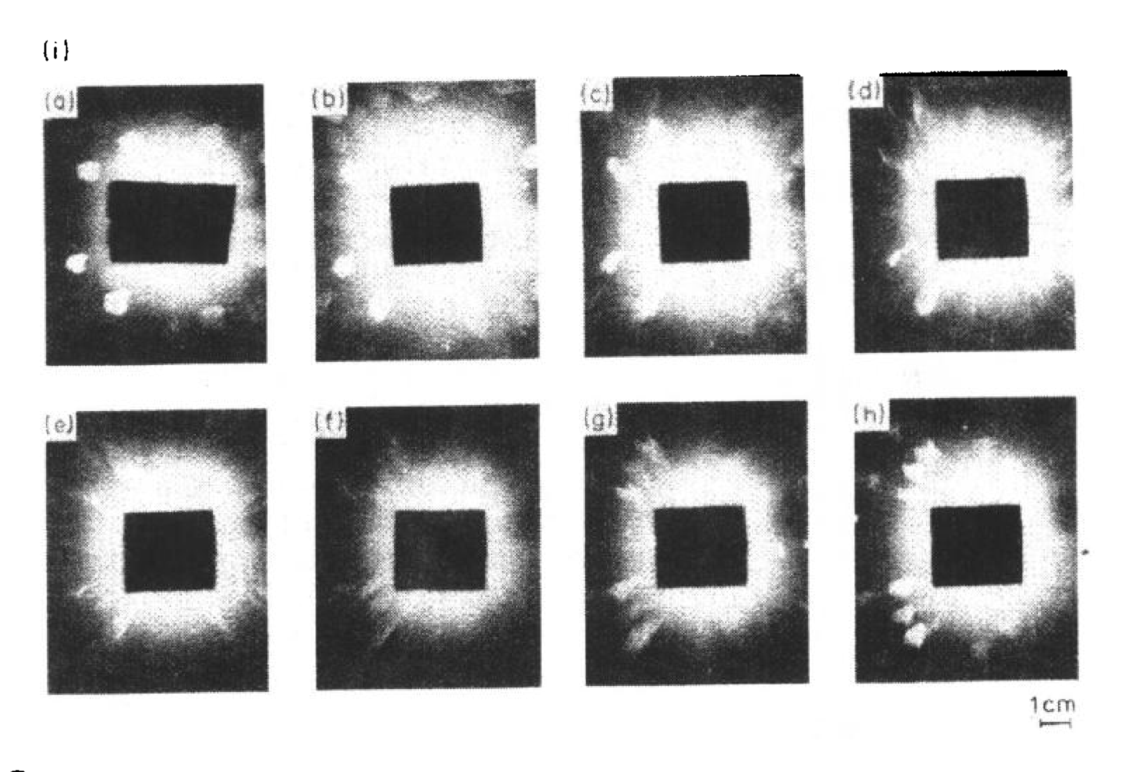
b. 单晶丁二炔聚合物:一般分子式 $R-C\equiv C-C\equiv C-R$。

c. 聚合前,单体晶体由溶液生长。

8.3.4.4　有机晶体质量的评估

劳厄方法是评估晶体质量的有用的简单方法。除了在同步辐射 X 射线形貌术极限(嵌镶块发散<500″)以外，几乎没有可用于晶体生长器的评估晶体质量的技术。为评估改变生长参数对提高晶体完整性的影响，这样的信息是重要的。小束斑劳厄衍射能用来在小的晶体体积上得到关于局部晶体完整性的信息，大束斑(Daresbury SRS，直径≈2cm)同步辐射可以检测同样大小的晶体，曝光时间大约为几分钟，由一个高质量像来展示晶体的全面的完整性。一个完美清晰的像是高质量晶体的象征，对于更仔细的 X 射线形貌研究是很有用的。由于星芒像径向拉长横过底片，证实了嵌镶结构发散增加。分析星芒的角度(Amoros 等，1975)可用来计算嵌镶结构发散，表 8-5 给出了一些有机晶体的典型研究(Roberts，1983)的细节。

8.3.4.5　PTS 固态聚合反应



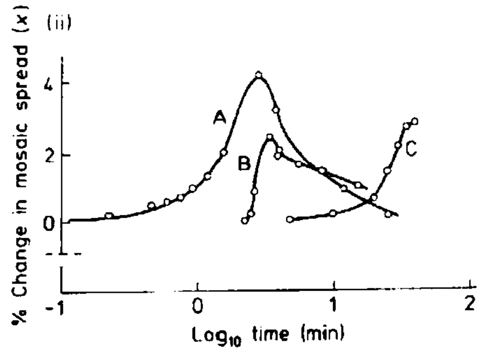


图 8-28　(i)PTS 辐照催化聚合劳厄图，累计照射剂量分别为：(a) 77Mrad，(b) 185Mrad，(c) 259Mrad，(d) 458Mrad，(e) 551Mrad，(f) 619Mrad，(g) 657Mrad，(h) 716Mrad (Dudley 等，1991)；(ii)用相对斑点面积(χ)(324 反射)对累计照射时间表示的 PTS 聚合动力学：A. 295K 下，束未经滤波；B. 150K 下，未经滤波；C. 295K 下，滤波的束(715nmAl)

• p. 586 •

单体 PTS(己二炔二醇二甲苯磺酸盐)固态聚合时，是由单晶向单晶转变，可由辐照效应、光化学效应和热来触发反应。既可以用全部束，也可以用窄束'斑点'劳厄图跟踪反应进程。图 8-28(i)是一个典型实验的一系列劳厄谱图。谱图记录在 Polaroid 胶片上，是从 30min 内拍摄的 60 张照片中选择的。开始和最后的谱图分别代表单体和聚合物，它们各有特色，并且都是完整的。人们会注意到，随着反应的开始和进展，由于晶体中形成聚合物，应变增加了，这在谱图上引起星芒。当反应完成时，这个应变弛豫了，谱图逐渐变成为聚合物的谱图。这个实验是用同步辐射束进行的辐照效应实验，同步辐射束既作为反应的触发剂，又作为反应的探针。

分析星芒的发展速率，可以确定反应动力学。图 8-28(ii)显示，降低温度对反应成核的诱发时间的影响，小于从束中滤除软 X 射线成分的影响。借助后一方法，诱发时间可以增加到足够长，以便在快速辐照催化聚合开始前很好地进行热的和 UV 聚合研究。因为每个晶体像都是一个形貌图(参看 8.6 节)，因此可进行点阵完整性对聚合过程影响的研究(Dudley 等，1985，1986，1990 和 1991)。

• p. 587 •

8.3.4.6 应变对二次成核颗粒生长速率的影响

工业结晶器的性能的主要问题是二次核的生长速率分散(由于碎片)，许多小

(a)

(i)

(ii)

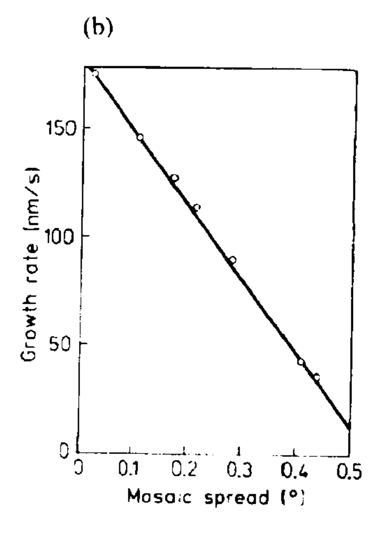


图 8-29 (a)用 SRS"白光束"拍摄的两个不同的酒石酸甲钠晶体的劳厄图，同步辐射束的波长范围为 3—25nm，准直器 0.2mm，晶体底片距离 50mm。(i)从生长速率为 114.2nm/s 生长的晶体拍摄到的星芒；(ii)从生长速率为 52.3nm/s 生长的晶体拍摄到的更强的星芒。(b)酒石酸甲钠生长速率变化与嵌镶结构发散的关系(Mitrovic 等，1990)

碎片的生长速率为零。用劳厄衍射技术研究微小晶体(5—25nm 直径)的结构完整性表明,在恒定的过饱和度下,晶体的生长速率正比于晶体的嵌镶结构发散(图 8-29)。在氯酸钠(Ristić,等 1988)、钾明矾(Ristić,等,1991)、硝酸钠和酒石酸钾钠(Mitrović,等 1990)晶体中都发现了这个影响。在其它更复杂材料的小晶体上也观察到类似的结果,如蛋白质、沸石,虽然这些晶体达到一定尺寸后生长就停止了(Andrew 等,1987),发现停止生长的那些晶体有最大的嵌镶结构发散。

• p. 588 •

8.3.4.7 探测相变时结构变化

虽然劳厄照相术(Tuomi 等,1974)曾用来研究固态相变(Bordas 等,1975;Aleshko-Ozhevsij 1982 和 1983;Zarka 1983;Gillespie 等,1989),奇怪的是,几乎没有用同步辐射劳厄图研究小分子体系中的相变(El Korashy 等,1987)或点阵的准对称性(Docherty 等,1988)。

这个技术可用于固态相变,在三个体系中得到证明(Bhat 等,1990):四氯锌酸钾盐(KZC)、季戊四醇和高碘酸铯。这三个体系的选择包括了当前相变的各种类型,因此可以证明,广泛应用的同步辐射劳厄技术也可以用于研究固态相变。

• p. 589 •

我们用不同温度下拍的 4 张 KZC 的劳厄图作为这个工作的一个例子(图 8-30)。所记录的数据为室温下的铁电相(a),非公度相的开始(b)、非公度相即将结束(c)和顺电相(d)。在非公度相内,这些超点阵反射强度的相对强度变化了[(b)、(c)],而在顺电体中完全消失了(d)。

8.3.4.8 用于确定晶体结构

劳厄衍射图不受重叠反射的干扰,并且由于同步辐射的非常突出性质,同步辐射劳厄图可用于晶体学和分子结构的确定。所用的微晶体尺寸比传统的检测方法所需的晶体要小得多,事实上通常所关心的粉末样品是更有用的。

与单胞参数(这些还得用单色辐射得到)联合,劳厄数据曾用来计算蛋白质的差分傅里叶图(Hajdu 等,1987),并用 Patterson 方法求解小晶体的结构(Harding 等,1988)。

由 2000 次或更高次的反射给出强度,在一秒或更少的时间内就能拍得照片。

曾经研究了的一些具有典型复杂性的化合物是 $C_{25}H_{20}N_2O_2$($R=0.05$)(Helliwell 等,1989)、$Mo_5S_2O_{23}(NEt_4)_4PhCN$($R=0.10$)(McGinn,1990)、$Rh_6(CO)_{14}Ph_2PCH_2PPh_2$($R=0.16$)(Clucas 等,1988),$FeRhCl(CO)_5Ph_2PC(=CH_2)PPh_2$($R=0.14$)(Harding 等,1988)。每个测量中的准确度由精细因子 R 决定。晶体大小是 100μm×150μm×15μm 量级。图 8-31 所示为一个典型的劳厄图,和由此导出的这些材料中的一个的结构。

• p. 590 •

在第 5 卷第 8 章 8.2.3 节中提到,同步辐射研究高压下相变的某些例子,例如室温 25GPa 下固态氢的结构研究。

8.4 真实表面和界面的衍射和散射

8.4.1 简况

X 射线散射长度(大约 10μm)和电子散射长度(大约 1nm)比较表明,在普通的 X 射线实验中,从体材料的散射大大超过从表面单层的散射,大约为 6—7 个数量级。这个特定表面区所固有的低的信号,可用同步辐射解决。同步辐射的优点是其高的能量和强度,除了高的和超高真空外,还能在各种各样的环境中对掩埋在致密外表层下的界面结构进行非破坏性的检测。

8.4.2 表面衍射数据可用的信息内容

表面衍射能用来评估和表征结构有序,既可以是相对于实验界面的"平面内"方向的,也可以是"法线"方向的。从围绕平行于表面法线的轴的赤道衍射扫描,可以导出"平面内"结构,这样测量的深度灵敏度随入射掠射角的变化而异。当 X 射线被局限于试样的表

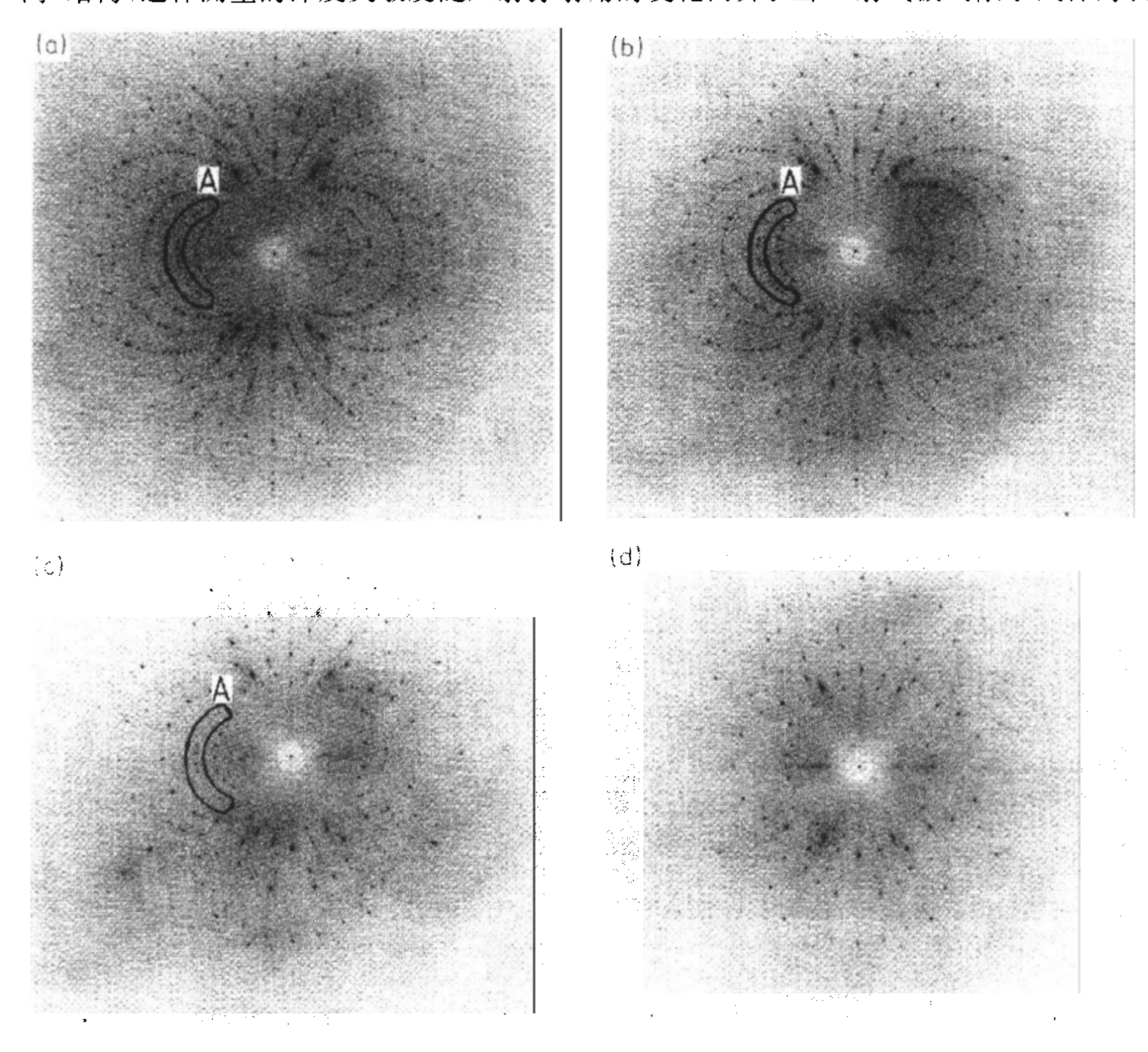
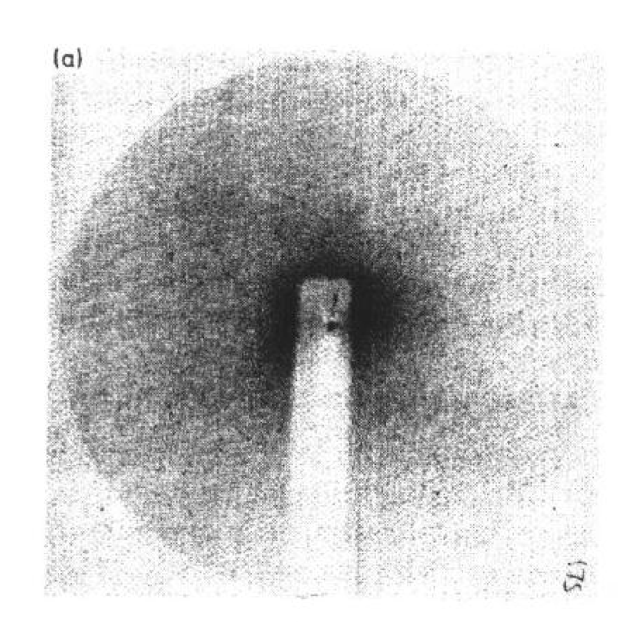


图 8-30 KZC 随温度变化的一系列劳厄图,光束沿[010]点阵方向。(a)60.3℃;(b)139.8℃;(c)278.9℃;(d)328.0℃(Bhat 等,1990a)



(b)

图 8-31 (a)英国 Daresbury 实验室的 SRS9.7 站摇束器束线上拍的四乙基磷酸五钼小晶体的劳厄衍射照片，晶体尺寸 100μm × 140μm × 15μm，晶体到底片距离 48mm，曝光时间 0.2s；(b)分析这些数据导出的分子结构（资料复制得到 Liverpool 大学 M. M. Harding 和 S. J. McGinn 的允许）

面区域（≈0.2nm）时，X 射线全部外部散射成为衰减损耗波的条件下，深度灵敏度急剧增加。测量布拉格表面衍射的特征宽度，提供关于界面相干长度和畴尺寸的信息。对于固-固界面如果表面重构，将如预期的那样，在倒易空间中相对于下面衬底的扫描，会提供对称性降低的直接证据，同时也会显示界面层是有公度的还是非公度的。这样的赤道扫描与垂直于界面沿着布拉格截断杆的倒易点阵扫描一起，表明了衬底和外层的结构匹配。可用常规的晶体学技术分析表面反射的布拉格衍射强度。这个技术的固有优点是数据很容易用运动学散射理论分析，并不一定需要动力学理论。

可用改变 X 射线在试样表面上的入射角，测量高分辨 X 射线反射系数来补充衍射扫描。在（0.5～10）ϕ_c 角度范围内测量，ϕ_c 是临界角，可以探测原子结构和垂直于表面的结构变化。可以从反射系数曲线中观测到的 Kiessig 条纹的干涉直接得到结构信息（Kiessig，1931；Koenig 和 Carron，1967；Isherwood，1977）。一个三层体系（空气/薄膜/衬底）示意于图 8-32 中，反射系数对入射角扫描，首先显示从上表面的总外部反射带有一系列 Kiessig 条纹，这是由于 X 射线从上层和“掩埋”的界面镜面反射之间干涉产生的。根据干涉条纹的角位置，能计算膜的厚度（t）和平均电子密度（Koenig 和 Carron，1967）。

• p.591 •

只有表层在深度上是化学均匀的，条纹位置分析才是恰当的。在呈现梯度的界面体系中，全反射

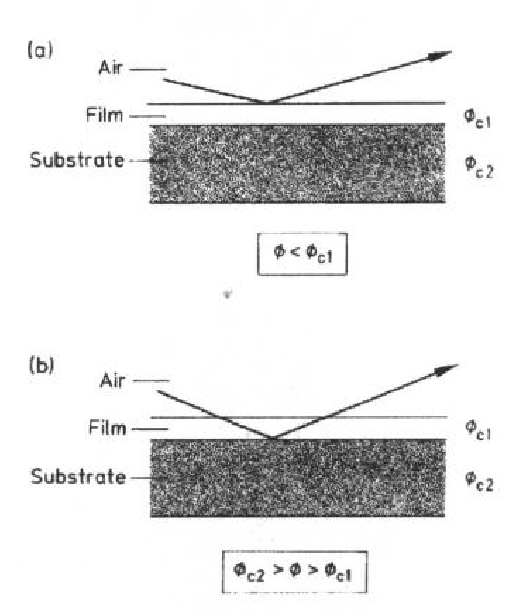


图 8-32 三层体系（空气/薄膜/衬底）反射几何学，其中衬底比薄膜更致密。ϕ——入射角；ϕ_{c1}——薄膜的临界角；ϕ_{c2}——衬底的临界角（注意：$\phi_{c1} < \phi_{c2}$）

系数曲线需要用模型拟合，它是把表面的每一个亚层的反射系数的贡献取和。用这样一个模型可根据菲涅耳递归关系计算出表面的反射系数(如 Parratt，1954；Wainfan 等，1959)。

8.4.3 仪器

实验记录表面衍射和 X 射线反射系数数据，要求使用五圆测角台。图 8-33 所示为 Daresbury SRS9.4 站用的表面衍射装置简图，单色器与一个二圆分析器台一起构成一个高分辨五圆衍射仪。这个衍射仪可安装非常大的笨重的环境实验台。对于只测量 X 射线反射系数，实验要求不很苛刻，也可使用二圆测角台(参见 8.3 节)

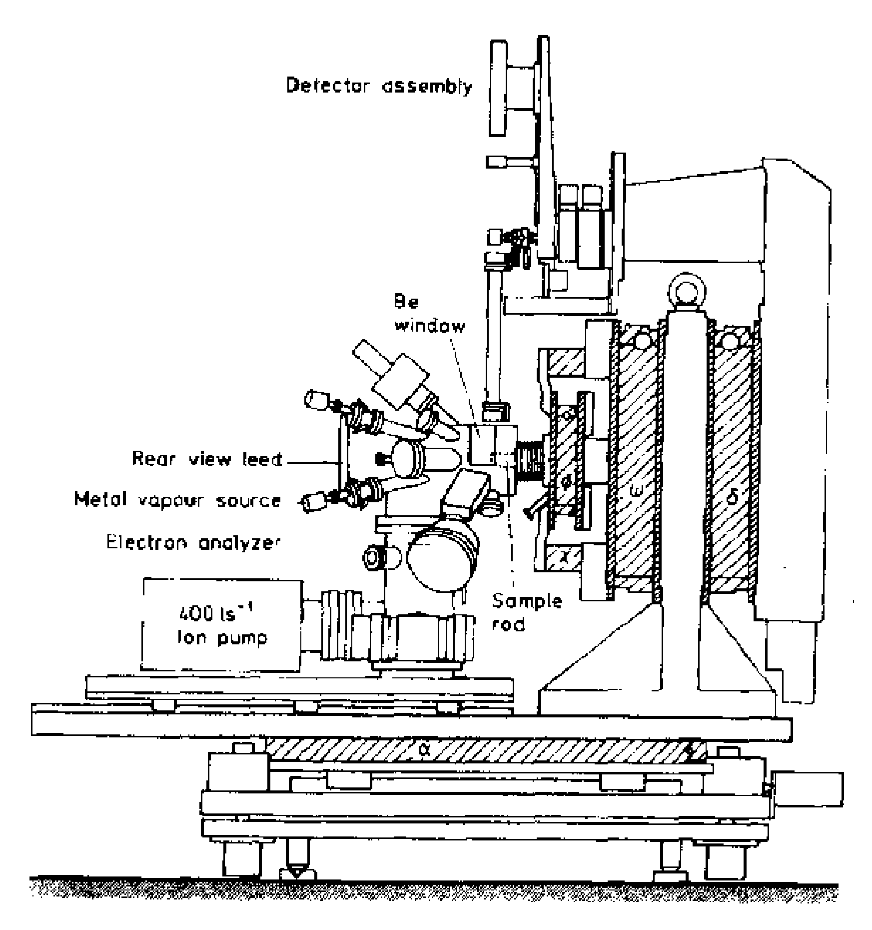


图 8-33　9.4(b)站用于表面 X 射线衍射的五圆测角台简图。图中示出了超高真空表面分析室(Norris、Moore 和 Harris，未发表)

• p. 592 •

8.4.4 Ⅲ—Ⅴ族量子阱结构中点阵共格性

为了制备半导体多层材料，确定材料表征工艺流程，对于发展用在集成光电子学中的新型低维结构材料是至关重要的。表面衍射正越来越多地用于表征衬底和异质外延层之间的点阵共格性(Ryan 等，1987；Lucas 等，1988；Jedrecy 等，1990)。

图 8-34 总结了 Ryan 等(1987)的一项研究的某些结果，在这个研究中分析的是 23nmInGaAs(名义成分 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$)层沉积在 InP 上的结构。试样(a)是由分子束外延(MBE)制备的，用掠入射角(≈2.5°)测量，相应的穿透深度≈240nm。三重轴(即试样、单

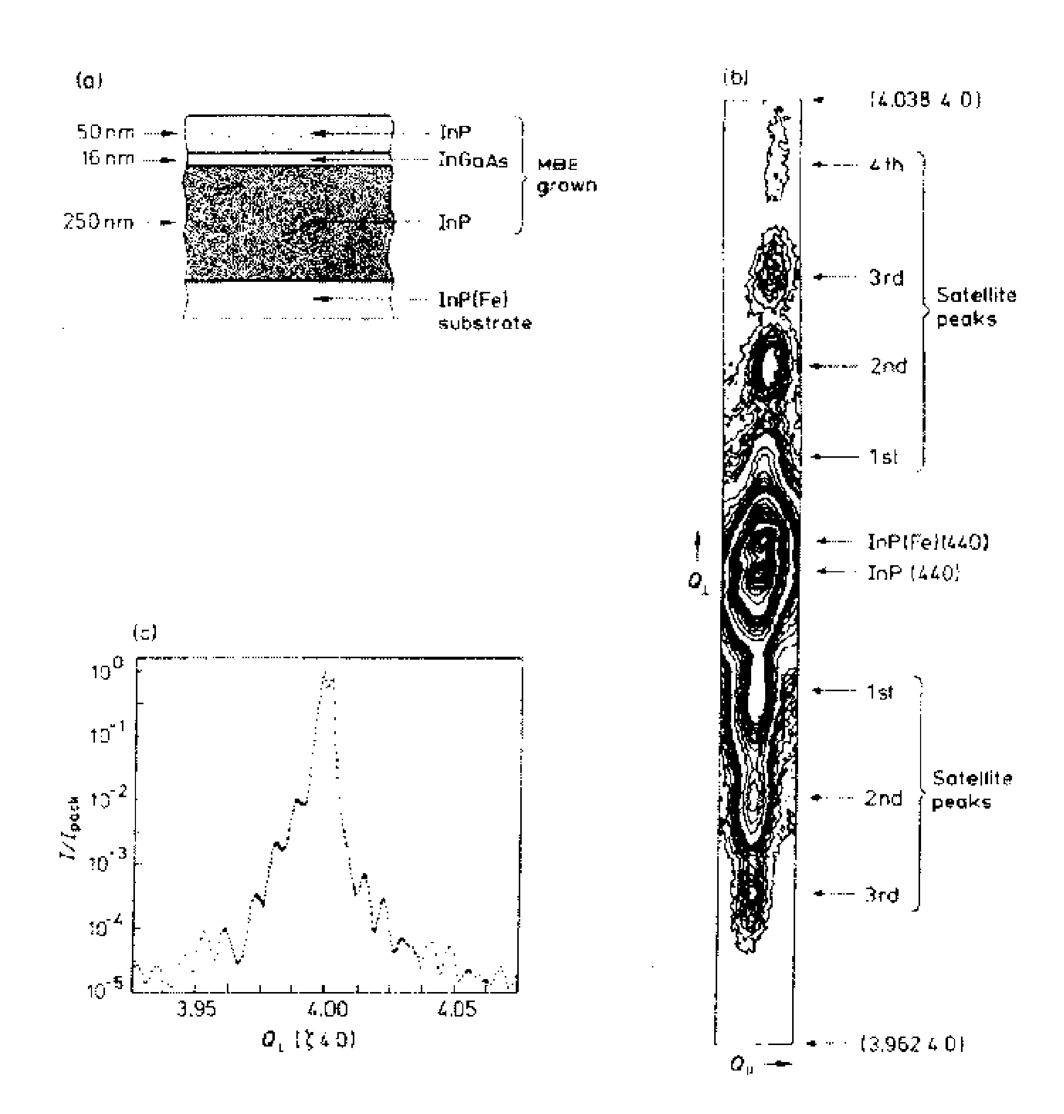


图 8-34 单量子阱结构表面衍射研究(Ryan 等,1987)。(a)试样构成:InP 保护层,InGaAs 量子阱和 InP 过渡层,由分子束外延(MBE)生长在掺 Fe 的 InP 上。层厚是由生长条件估计的;(b)在 InP 区 X 射线散射观测到的 440 布拉格反射等强度曲线。数据是以准对数坐标表示,以免主峰强度曲线超出,$Q_\perp$,Q 分别表示垂直和平行于表面的散射矢量;(c)沿[100]轴强度分布,显示出伴线布拉格强度的调制

色器和分析器)衍射布局可在二维衍射平面内有很高的分辨率,在一个布拉格反射周围能看到散射 X 射线二维强度分布(b)。由于掺入 Fe 的 InP 衬底与 MBE 生长的 InP 过度层之间轻微的点阵错配,能够看到主布拉格峰本身是分裂的,后者在外延层的上层引进一个轻微的(0.03%)四角畸变。伴峰谱线轻微偏离晶体学轴表明,晶面是在[110]方向与 InP (100)面成 2°切割的。

检查试样的 InP440 布拉格反射周围环境,发现 InP 覆盖层引起的一系列弱的伴峰。这些伴峰的振幅和周期被一组相似的更弱更宽的伴峰(C)所调制,其周期大约为覆盖层条纹的三倍,起源于 InGaAs 量子阱层。拟合这个实验 X 射线图产生一个界面结构模型,与 MBE 生长实验所预期的符合很好,即 InP 覆盖层厚 68(±1)nm,InGaAs 层厚 23(±1) nm,点阵参数错配($\Delta a/a$)2.73(1)×10^{-3},有效值(rms,或均方根值)表面粗糙度 2(±0.2)nm,有效值层间界面粗糙度 1.2(±0.2)nm。

8.4.5 Ge/Si(001)应变层半导体界面

为电子学用的MBE制备的异质外延薄膜的性质取决于许多因素，其中包括层的完整性。周密安排的衬底和外延膜层点阵错配引起的晶体应变，能用来修改材料的电子学和光学性质，并使之最佳化(如O'Reilly,1989)。所能容纳的应变程度完全取决于层厚，较厚的外层形成错配位错。曾经研究了几个体系，例如点阵匹配的$NiSi_2$/Si(111)(Robinson等,1988)和Ge/Si(001)(Williams等,1989;Macdonald等,1990;Macdonald,1990)。

• p.593 •

图8-35所示为Si(001)衬底上Ge膜覆盖的影响的表面衍射研究的某些结果(Williams等,1989;Macdonald等,1990;Macdonald,1990)。数据显示了通过200布拉格峰的径向扫描随Ge单层数(ML)的变化。Ge是用专用的MBE系统(Vlieg等,1987)由Knudsen蒸发槽原位沉积的。1ML≈0.14nm。可以看出，覆盖小于3ML时衍射峰保持不变，说明外延的Ge与Si衬底是共格的。峰未加宽说明外延层结晶质量高。在层厚≈4ML时，在低散射矢量处出现一个弱的次峰，证明应变弛豫的开始。这个峰随着沉积强度增加，

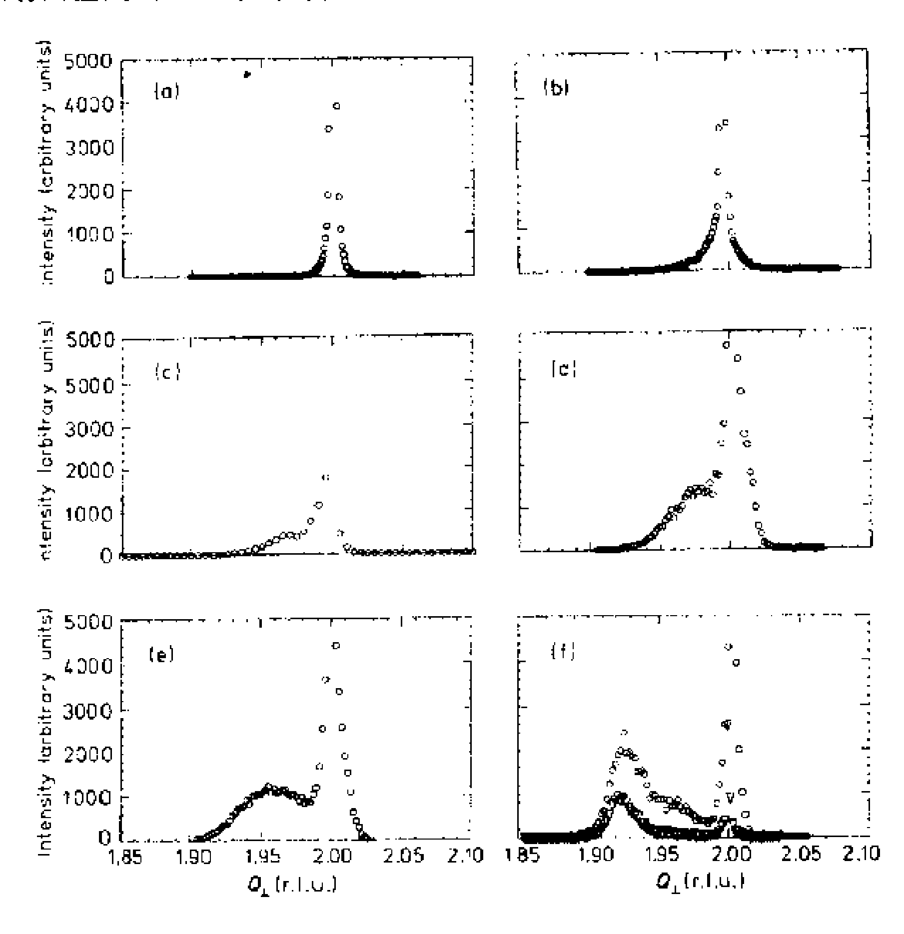
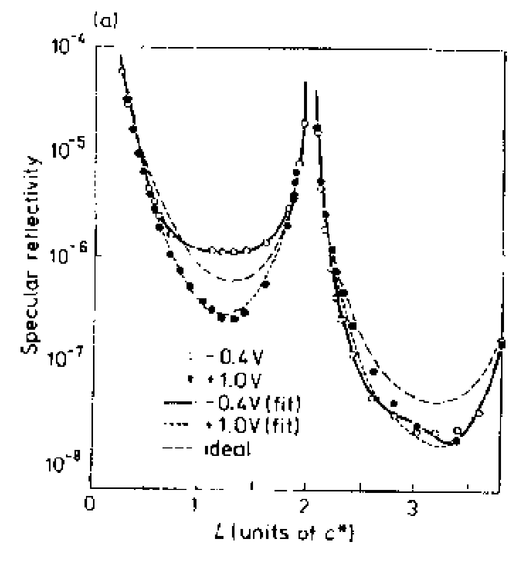


图8-35 作为Si(001)上MBE生长Ge覆盖度的函数表面X射线衍射扫描(Macdonald,1990)。强度为任意单位，对于11ML的布拉格峰强度为≈10^5，圆圈所代表的数据是入射和出射角分别为0.09°和0.13°，三角形所代表的数据分别为0.07°和0.05°，后者有效深度减小。(a)清洁的Si;(b)3.9ML Ge;(c)4.7ML Ge;(d)5.5ML Ge;(e)7.1ML Ge;(f)11.0ML Ge。"r.l.u."表示倒易点阵单位

直到覆盖度达到≈11ML，它与主峰分开，在这一点这个峰与预期的体材料 Ge 的峰位一致。这样的逐渐位移表明，在超过 3－4 层临界厚度以后应变逐渐弛豫。在衍射图上这两个峰之间没有明显的分界，证明在外延层中的应变也是如此。把有效穿透深度从 10nm 减小到 4nm[图 8-35(f)]中用三角形表示的数据)，紧接近界面的原子仍然有应变，而最上层原子则完全弛豫了。

· p. 594 ·



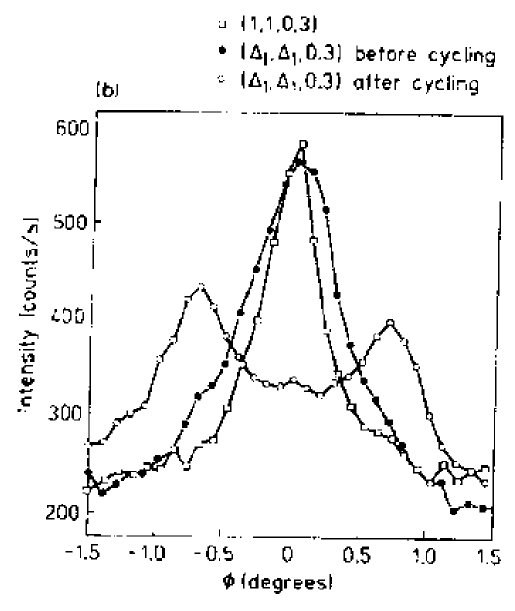


图 8-36　电势控制条件下 Au(100)表面的原位测量(Ocko 等，1990)。(a)电极电势为－0.4V(空心圆)和 1.0V(实心圆)的绝对反射系数数据。长划线是对于无位移幅度的理想的终端，实线和短划线是拟合曲线，如文中所述；(b)电极电势为 0.4V 循环前(实心圆)和循环后掠入射 X 射线衍射摇摆曲线之间的比较，电势导致形成表面畴，相对于未循环的点阵为≈＋0.8°

8.4.6　电化学势控制下 Au(100)原位结构

对于电化学家来说，在电化学势控制下的电极界面的结构仍然是有待解决的基本问题之一。在一个电化学环境中，表面处的电场或电荷可由改变穿过极化"双层"的电势来控制，其电场很容易就可达到 10^7V/cm。在电化学实验中，相应的表面电荷变化很容易达到每个表面原子 0.1 个电子，并且提供一个表面重构之类的驱动力。众所周知，在超高真空条件下，完全表征的金属表面存在重构。

· p. 595 ·

表面衍射能通过电解液原位探测，它是检验电化学界面的表面结构唯一的技术。新近的发展看到，表面衍射用于探测许多电化学体系(Melroy 等，1988；Samant 等，1988；Ocko 等，1990)。

Ocko 等人(1990)曾经研究了在高氯酸水溶液中，作为外加电极电势的函数，Au(100)电极表面的表面结构。在 $HClO_4$ 溶液中，相对于 Ag/AgCl 电极 Au(100)表面的循环伏安测量，在≈0.7V 显示一个阳极电流峰。根据许多其它的测量(Hamelin，1982；Kolb 和 Schneider，1985；Friedrich 等，1989；Zei 等，1989)，这意味着电势的变化能导致预期的六角表面重构的弛豫(如，Palmberg 和 Rhodin，1967)。图 8-36 所示为 Ocko 等人(1990)研究的一些数据，反射系数数据[图 8-36(a)]证明，如同在超高真空中观测到的六角重构，在溶液中在负的电极电势下确实发生了。但是循环伏安测量表明，在正的电势下这个重构消失了，产生一个低密度表面层，回到正电势的结果是六角重构还原。

从表面衍射测量得到的附加的和补充的信

息[图 8-36(b)]表明，形成了相干长度为≈30nm 的表面畴，相对于未变化的 Au(100)表面点阵错取向≈0.8°。

• p.596 •

8.4.7 生长时 ADP(100)的晶体/溶液界面结构

尽管 Burton，Cabrera 和 Frank(1951)关于晶体生长界面结构的创造性的工作，但是非常缺乏详细的实验数据以验证当前提出的众多模型，大部分原因是由于缺少一个原位探测在溶液层下正在生长的结晶界面的晶体结构的探针。虽然显微镜观察能显现表面台阶的螺旋位错源和表面粗化，表面化学和界面结构对这些过程的影响仍然是完全未知的。

Cunningham 等人(1990a，1990b)的实验证明，表面 X 射线衍射可成功地用于原位研究生长和溶解过程。这个研究是原位检测磷酸双氢铵($NH_4H_2PO_4$ 或 ADP)的(100)面，在不同表面条件下记录了晶体的 X 射线摇摆曲线。这些条件是：在空气中，在 *n*-正己烷覆盖下和饱和水溶液中。在空气中，发现测量的 ADP 晶体摇摆曲线非常锐，半宽度稍小于 4 弧秒。考虑到当单色器的衍射平面与试样晶体没有严格对准时，在三轴模式中的轻微角发散，与理论值 2.5 弧秒相比，这个值是相当好了。当用不溶解的溶液(此处为 *n*-正己烷)覆盖时，衍射曲线没有明显的变化，但是用饱和的 ADP 溶液代替 *n*-正己烷，原位反射曲线非对称加宽到 14 弧秒。

提高生长池的温度导致晶体溶解，反射宽度又减小了，表明过程是可逆的。溶解进行时快速记录摇摆曲线显示，这个过程在几分钟之内发生，在一个小时之内达到平衡。图 8-37显示的，是通过冷却生长池使晶体表面开始再生长的一系列数据，这些结果反映了溶解实验观察的真实情况。

• p.597 •

这些实验证明，当晶体表面与它的饱和溶液处于平衡时，界面层是相当厚的。其它研究组用光散射也观测了界面层(Steininger 和 Bilgram，1990)。或许可以预期，这样的界面可能是由弱键合层构成。此外这些层可能非常不稳定，在结晶或溶解开始时，热涨落可能会破坏界面有序化，因此也破坏了这个区域的衍射条件。这个假设得到反射曲线的线形和宽度的动态研究的支持。转变是比较快的，无论是在生长还是在溶解实验中，在不到 3min 时间摇摆曲线的宽度减小到开始时的一半。在初始的宽度减小以后，随之是一个较长的周期界面才回到一个平衡态——可能涉及到一个有序界面结构。

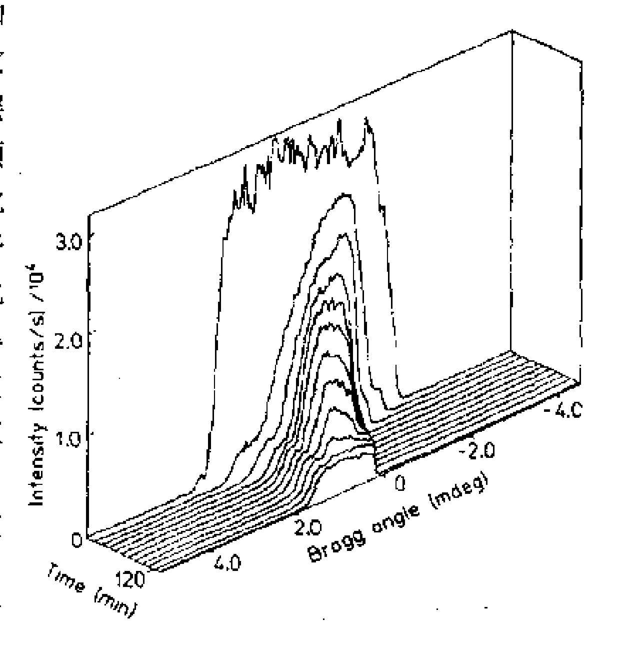


图 8-37 饱和水溶液≈6mm 下一个近完整 ADP 单晶原位记录的 200 摇摆曲线(波长≈0.062nm)，显示出晶体生长时嵌镶结构发散减小

8.4.8 用不同的原始料制备薄的聚苯撑膜

曾经发现，在 In/SnO(ITO)电极层上形成的聚苯撑膜，是超双折射效应液晶显示的有效衬底(Scheffer 和 Nehring，1984)。与当前流行的技术中使用的扭转向列显示相比，这些显示的性能有明显的优点，例如改善了对比度和视角。聚苯撑内衬底使液晶分子预定向可达 25°(Nerhing 等，1987；Holmes 等，1989)。这个预倾斜能使液晶层之间扭转角达到 270°，而不引起液晶基体的二维不稳定性。评价聚合物膜性能的一个重要标准是膜的密度，它反映了聚合物分子的堆积密度。密度高意味着分子堆积的更紧密，预倾斜角越小的器件性能就越差。

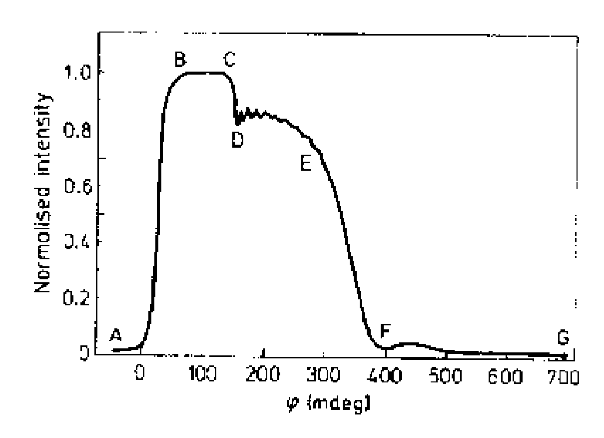


图 8-38 聚苯撑膜(碳酸脂为原始料)在 0.1286nm 的反射系数曲线(Roberts 等，1990)

图 8-38 所示为聚苯撑薄膜结构检测的某些结果(Roberts 等，1990)，是由甲基乙酸纤维或者由甲基碳酸脂原始料沉积在 ITO 涂层玻璃衬底上制备的(Ballard 等，1988)。反射曲线显示几个明显的区域，即从聚苯撑膜表面总的反射(参看本卷第 9 章)(AB)，聚苯撑膜的 Kiessig 条纹(BC)和 ITO 衬底的 Kiessig 条纹。用 Koenig 和 Carron(1967)方法拟合了条纹位置，并计算了膜厚及密度(表 8-6)。由甲基乙酸纤维原始料制备的薄膜密度比由甲基碳酸脂原始料制备的薄膜的密度低得多，这意味着前者的分子堆垛密度要低得多。这个分析也与预倾斜角的光学表征符合很好，证明了这个分析技术的实用性。

表 8-6 由碳酸脂和乙酸纤维原始料制备的聚苯撑膜的临界角、厚度[a]、电子密度和膜密度(Roberts 等，1990)。由椭偏仪测量的厚度数据[b]也列于表中

原始料	临界角 (mdeg) 0.1286 nm	临界角 (mdeg) 0.1349 nm	膜厚度 (a) (nm)	膜厚度 (b) (nm)	电子密度 (Ne) (m^{-3})	膜密度 ($kg \cdot m^{-3}$)	预倾斜角 (°)
碳酸脂	147.5	150.7	166.9	170.0	3.99×10^{-30}	1260(+/-2)	16
乙酸纤维	140.1	143.1	153.0	157.0	3.60×10^{-30}	1130(+/-2)	20

8.4.9 硫属化物玻璃上 Ag 的光化分解

• p. 598 •

Cowley 和 Lucas(1990)用 X 射线表面反射系数表征在可见光激发下，Ag 扩散进入硫属化物玻璃，因为可用在光刻系统中而成为有意义的论题。图 8-39 所示为作为光激发函数的一系列测量(Lucas，1989)，试样是由沉积在玻璃上的一层厚为 320nm 的 $Ag_{30}S_{70}$ 上的 20nmAg 组成。用 Parratt 方法(Parratt，1954)分析反射系数谱表明，在照射前(a)表面层

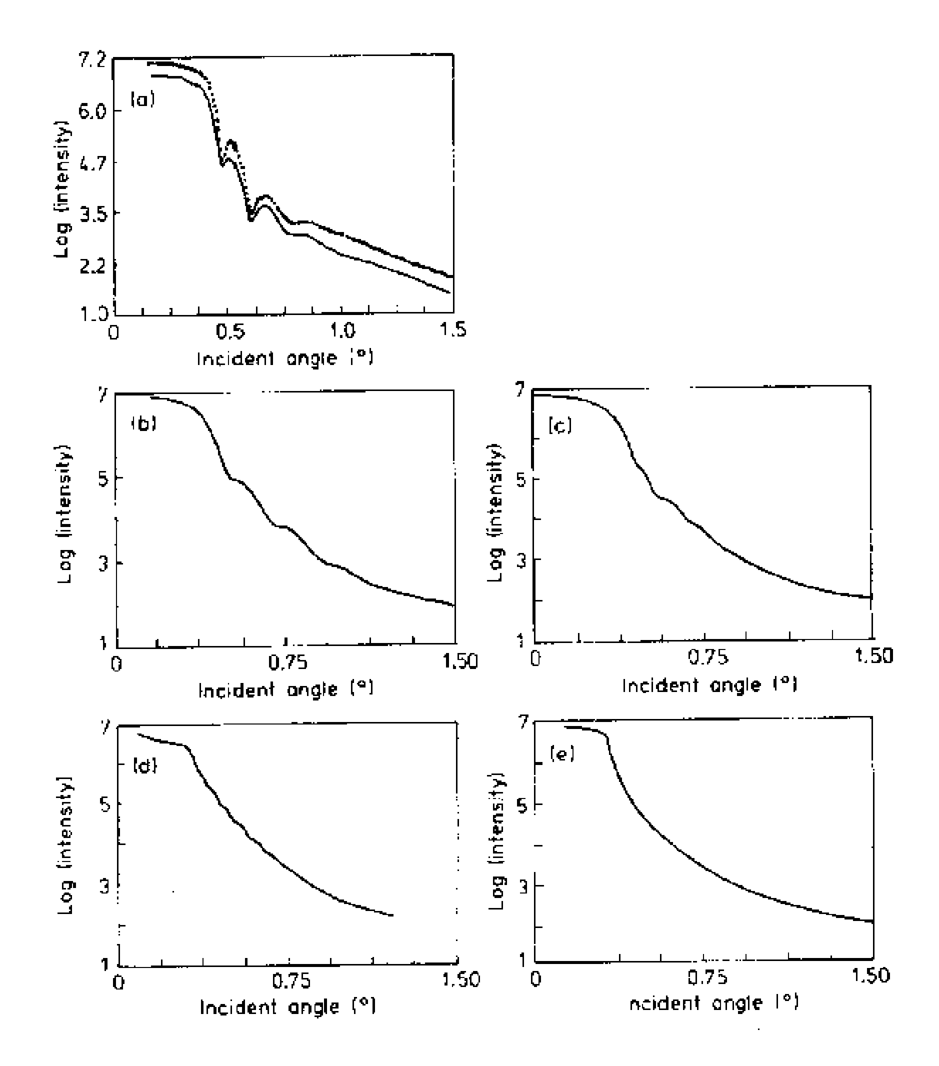


图 8-39　光激发下 Ag 扩散进入 $Ag_{30}S_{70}$玻璃的 X 射线反射研究(Cowley and Lucas,1990)。(a)照射前的反射系数曲线(····)与用 Parratt 方程计算机拟合的曲线(—);(b—e)用 200W 汞灯分别照射 100,160,320 和 600s 的反射系数曲线

是由硫属化物玻璃上 2.3nm 氧化物和 18.4nmAg 构成。

在 100s 照射以后(b),反射系数振荡幅度减小了,但实质上仍保持相同的角度位置,意味着开始照射时 Ag 的厚度并没有明显的变化,这个层的密度也没变,这反映了 Ag 初期扩散是通过晶界进入硫属化物玻璃的。随着照射时间增加(c—e),条纹位置的变化清晰显示出,随着互扩散进展 Ag 膜厚度减小了,最终形成 Ag/玻璃反应层,其厚度为原 Ag 膜厚度的≈5 倍。

根据这个工作,Cowley 和 Lucas(1990)提出,光激发互扩散最初是在晶界或孔洞发生,Ag 膜平均厚度保持不变,但是它的平均电子密度降低了,给出一个很不均匀的反应产物层。随着反应进行 100—300s,形成 Ag 的孤岛,而产物层发展成为比较均匀的层。即使到最后,Ag 或者 Ag 的氧化物孤岛依然存在。进一步照射,反应产物层运动进入到硫属化物区域,破坏了这些层之间的任何明锐的界面。

· p. 599 ·

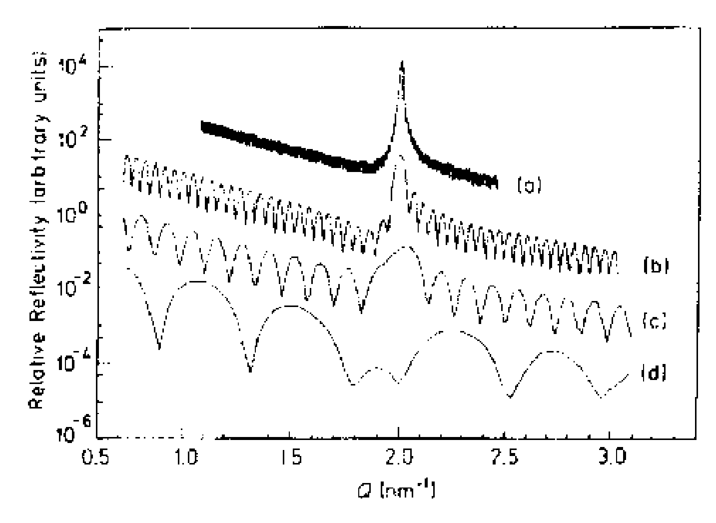


图 8-40 由无支撑辛氰联二苯膜得到的反射系数数据，膜厚分别为 160(a)，43(b)，16(c)和 4(d)分子层。为了清晰(a)(b)和(c)都移动了(Gierlokta 等，1990)

8.4.10 辛氰联二苯无支撑膜

使用反射系数并不局限于表面研究。Gierlokta 等(1990)曾用实验演示，用无支撑膜表征液/空气界面结构的另一种方法。使用这种方法，厚度为几个到几千个分子层的薄膜都可检测。图 8-40 所示的这类数据可由一些体系，如辛氰联二苯得到。

数据在反射系数曲线中显示两个特征：第一，清晰的层间分离导致类布拉格中心峰，由于有限的层数而加宽了。第二，离开布拉格峰，能看到从两个液/空气界面反射的 X 射线干涉产生的分辨很好的 Kiessig 条纹，可用来确定层的总厚度。因为这个方法可以独立地确定分子间层分离和总膜厚，这个手段对表面层的"平面外"结构很灵敏，在 Gierlokta 等的研究中(1990)显示，在两个界面上一个扩展的顶层，其厚度为内层间隔的≈1.36 倍。

· p. 600 ·

8.5 X 射线驻波谱法

8.5.1 简况

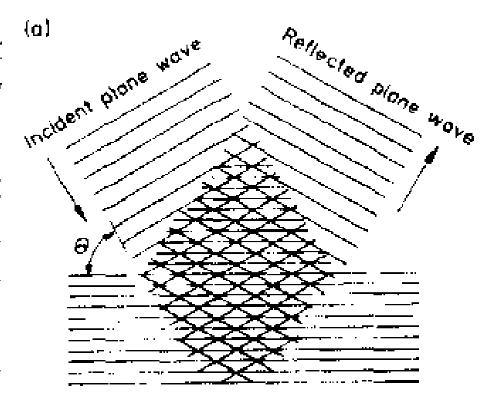
当从近完整的单晶体产生布拉格衍射时，与入射的 X 射线间的动力学干涉便产生 X 射线驻波(XSW)(Batterman，1964)。图 8-41 为示意图，其中也表明借助于调整晶体衍射范围，在原子层之间(插图 A)，或在原子重合位置(插图 B)引起 X 射线驻波。实验时(c)同时记录从晶体反射和发射的荧光辐射，相对于晶体点阵能够确定外加原子和表面膜等的位置(Cowen 等，1980；Bedzyk 等，1984；Materlik 和 Zegenhagen，1984；Materlik 等，1984；Hertel 等，1985；Funke 和 Materlik，1985)。在这一点上 XSW 和 EXAFS(见 8.2 节)是互补的技术，因为它们提供的信息既与结晶固体中特定原子长程相关，也与短程相关。

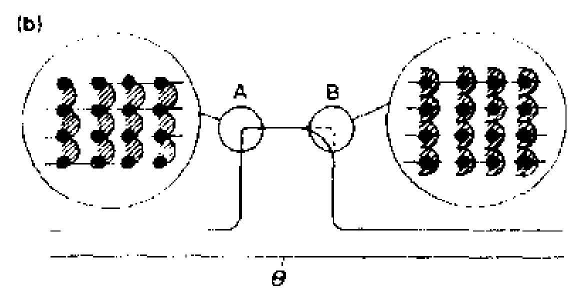
8.5.2 Si(111)上吸附 Br 的表面配位

Funke 和 Materlik(1985)曾用 XSW 研究了 Si(111)面上吸附的 Br 原子的配位。驻波测量结果显示于图 8-42 中，其中布拉格反射系数与总的 Br K_α 荧光产额画在一起。实验数据与下列模型符合最好，即假定单一的优先吸附位置，其原子覆盖度为 35(±2)%，Br 原子占据的位置离开 Si(111)衍射平面≈0.201(±0.003)nm。这个结果表明，Br 原子并不吸附在最外表面 Si 原子的顶上，因为假设一个 Si-Br 共价键长为 0.218nm，则相对于 Si(111)表面的相干位置为 0.257nm。

· p. 601 ·

图 8-43 为 Si 点阵的(112)面原子投影，其中指出了外来原子的位置。由 XSW 数据确定的 0.201nm 位置由点划线表出。虚线圆的中心在空的三重位置上，证明测量的吸附位置与模型之间完全一致，在这个位置上 Br 是以离子即 Br^- 吸附的，其离子半径为 0.196nm。这个模型也与 0.35ML 的相干覆盖度符合，由于空间阻碍或静电排斥等诸因素，只要相邻的位置未被占据，最多一个单层的三分之一位置可吸附。





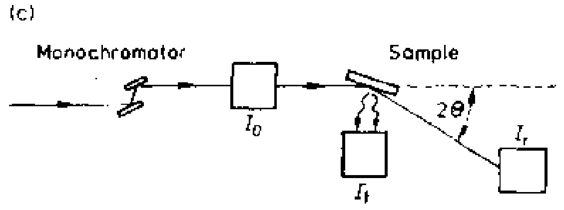


图 8-41　X 射线驻波：(a)入射和布拉格衍射的 X 射线的干涉产生一个驻波场；(b)改变入射角度，使驻波由原子层之间(插图 A)移动到与原子重合(插图 B)；(c)驻波实验装置，I_0、I_r、I_f 分别为入射、反射和荧光强度，Θ 是布拉格角(Cunningham 等，1991b)

8.5.3　硫酸铵中 Cu^{2+} 离子惯态改性剂周围的结构环境

在工业结晶器中，控制颗粒大小和形状常常是借助惯态改性剂完成的。由于缺少离子添加物与基质体系键合的定量结构数据，现在添加物的选择和确定都受到了限制，这些添加物都是痕量金属离子。荧光 EXAFS 能用来评估浓度和改性离子周围的局部原子环境(Barrett 等，1989c；Armstrong 等，1990；Cunningham 等，1991；Cunningham，1991a)，需要使用 X 射线驻波确定外加的金属离子与它所在的晶体点阵之间的关系。

· p. 602 ·

在硫酸铵溶液中添加痕量的 Cu^{2+} 离子，导致产物惯态改性，从沿 c 轴拉长的棱柱形结构变成沿准六角 a 轴拉长的结构。X 射线荧光分析惯态面证明，吸附的离子并不是分段分布，而是均匀沉积在整个晶体上。EXAFS 和量子化学从头计算发现，Cu^{2+} 与畸变的八面体组态中的六个氧原子紧密相关。径向分布函数与 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 中的 Cu^{2+} 周围的径向分布函数相似，在 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 中强烈显示出的配位，是在一个方形平面配置中四个水分子与两个硫酸盐离子较弱的相互作用。

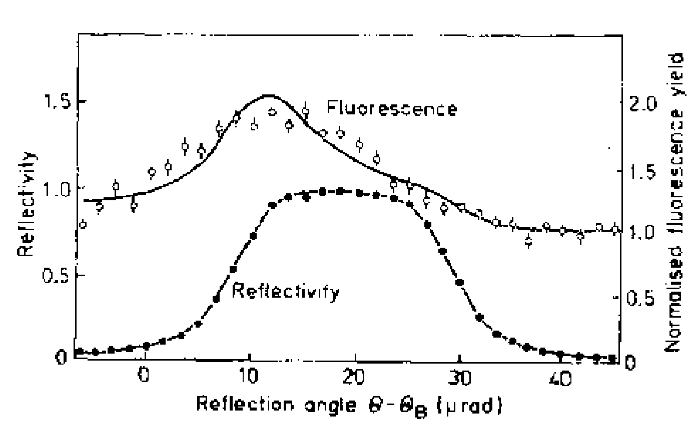


图 8-42　Si(111)反射系数和荧光产额与角度关系。通过气路入口阀沉积了 $45L(2\times10^{-7}mbar,300s)$ 的 Br，测量时间为 30min

从掺杂的硫酸铵记录的XSW谱(图8-44)显示(a)、铜离子占据着靠近最高电子密度平面的点阵位置，这与外加原子位置紧邻SO_4^{2-}离子相符，并且表明吸附造成明显的结构重排，并伴之以离子电荷的重新分布。加入物的严格机制是与电荷分布的相似性同时发生的，它使得水离子吸附时成功的模拟铵离子。Cu^{2+}代替一个SO_4^{2-}需要去掉四个NH_4^+离子，以保持严格的电中性。最终的结构(b)形成一个畸变的八面体围绕在铜离子周围，在铜四面体方形平面络合物(它紧邻(101)晶体平面)上与两个硫酸离子弱键合。

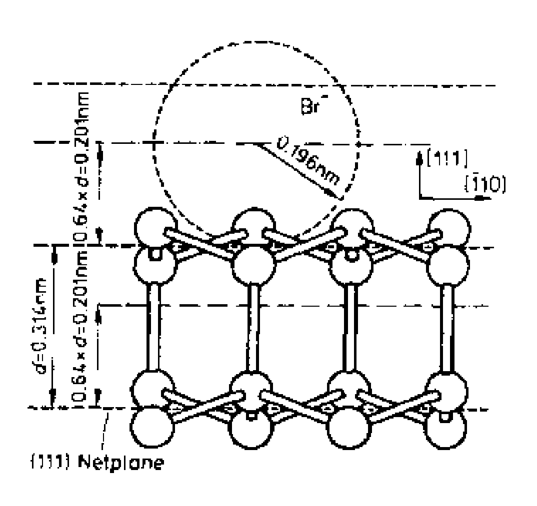


图8-43 未弛豫的Si(111)-(1×1)表面侧视图(Funke and Materlik,1985)。虚线圆指明在最外层Si(111)衍射平面之上吸附的Br三重开位

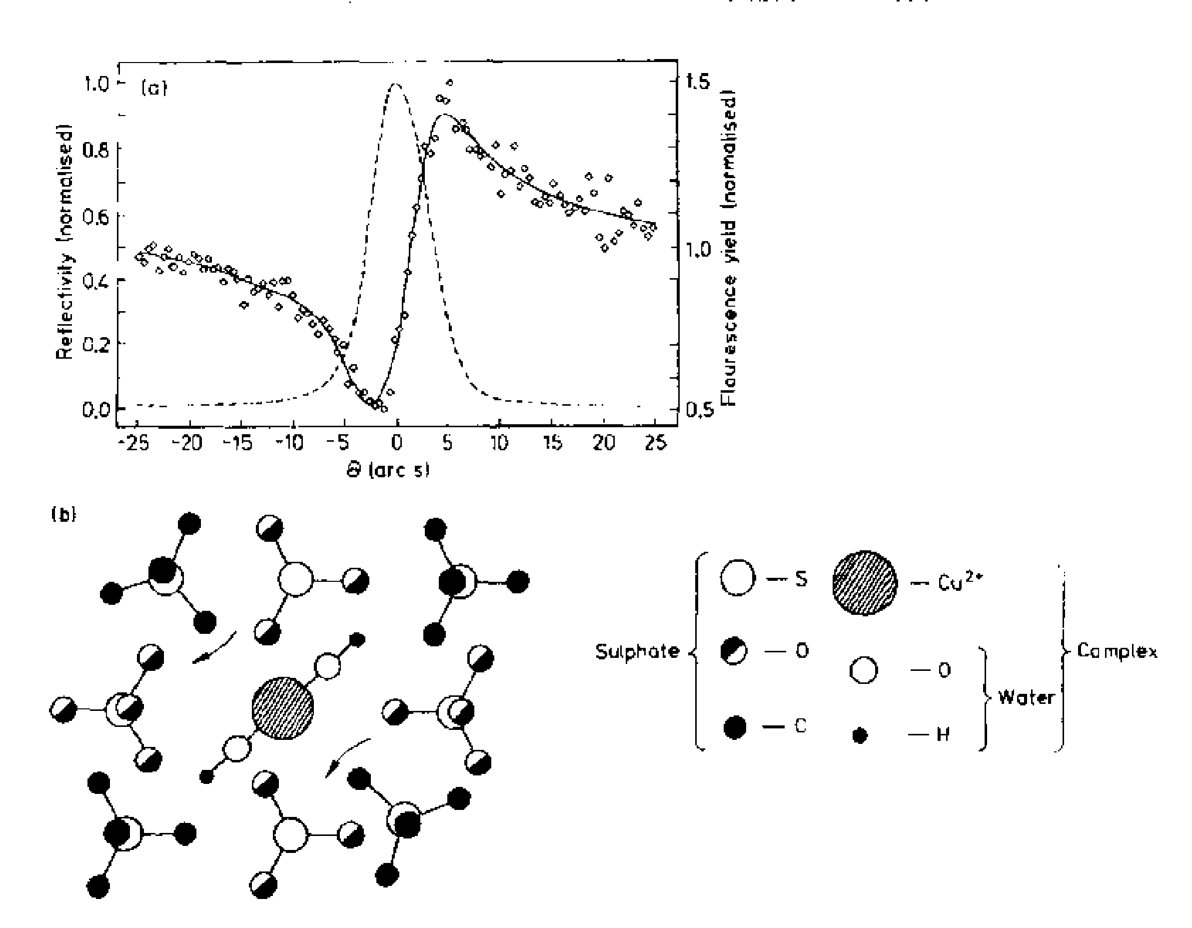


图8-44 硫酸铵中的Cu^{2+}的XSW测量数据(Armstrong等,1991)。(a)归一化的002X射线驻波谱。图中所示为X射线摇摆曲线(----)和CuK荧光强度角度关系(◇◇◇◇)画在一起。后者(右边的纵坐标)相对于前者向右移了，表明加入的Cu^{2+}代替了SO_4^{2-}；(b)假定的结构模型(为了清晰，未画出NH_4^+离子)，加入Cu形成Cu的络合物$Cu(H_2O)_4^{2+}$，为了保持电荷中性，去掉了SO_4^{2-}和四个NH_4^+离子

• p. 603 •

8.6 用X射线形貌术表征点阵缺陷

8.6.1 简况

总标题统称为X射线衍射形貌术(或者更一般就称为X射线形貌术)的这组技术，用来使相当大的晶体(其缺陷密度典型值小于10^4到10^5位错/cm^2)中的位错或其它扩展缺陷成像和表征它们。这些技术可用于满足上面判据的各种晶体材料，但是已证明，特别是成功的分析高完整性的电子材料，非常需要最佳性能的装置。与在电子显微镜中使缺陷成像不同，这些技术并不要求放大，因而并不限制一个窄小的视场，也不要求超薄的样品，并且原则上试样晶体在各种环境中都可使用。当研究的过程发生在大的尺度范围内时，下面描述了X射线形貌术和电子显微镜的互补性。X射线形貌术利用了X射线衍射强度对晶体点阵的空间和取向的畸变非常敏感这一优点，与晶体试样的完整性和它的厚度有关，作为运动学或动力学散射过程的结果，能够分别产生直接像或动力学像。像形成的理论基础可以在Batterman和Cole的综合评论文章(1964)中，或者在Tanner的书(1976)中找到。30到40年以前发展的这些技术采用标准的实验室辐射源的宽带单色特征线，这些今天仍然广泛使用。虽然使用同步辐射从方法学上讲实质是相同的，但是同步辐射的特性有明显的不同，它可以进行的材料科学实验的多样性是无可比拟的。

同步辐射技术分为两个大类：白光辐射形貌术和双晶或窄带单色形貌术。每一个都能提供它自己独有的信息种类。

8.6.2 白光同步辐射形貌术

8.6.2.1 简况

下述的特点说明了白光同步辐射的主要优点，强调同步辐射和常规的特征X射线源之间的重要差别，特别是谱范围、高的光子通量、束的发散度和时间结构。

8.6.2.2 仪器

与常规的特征辐射形貌术相比，白光同步辐射形貌术所采用的实验装置在许多方面更像劳厄方法使用的装置。图8-45为Daresbury同步辐射源7.6站上使用的白光同步辐射形貌术照相机的示意图(Bowen等，1982)。四圆装置足够大，可以安装大的重的仪器以便得到特殊的实验环境。像记录在X射线软片上或底版上，并能以较低的分辨率记录在TV成像系统上。与常规的劳厄相机不同，由于同步辐射束斑尺寸大，对于大多数试样不需要扫描机构。此外，在常规的实验室辐射源上需要衍射束狭缝，以便挡住主束使其不能进入记录底片上。对于同步辐射形貌术一般是不需要的。后者试样与底片的距离大，足以使大多数像束与透射束分开。为了从衍射反射中同时获得最多数目的像，底片垂直于主束放置。但是如下面讨论的，底片垂直于一个选定的反射的衍射束可以得到最佳的分辨率。

• p. 604 •

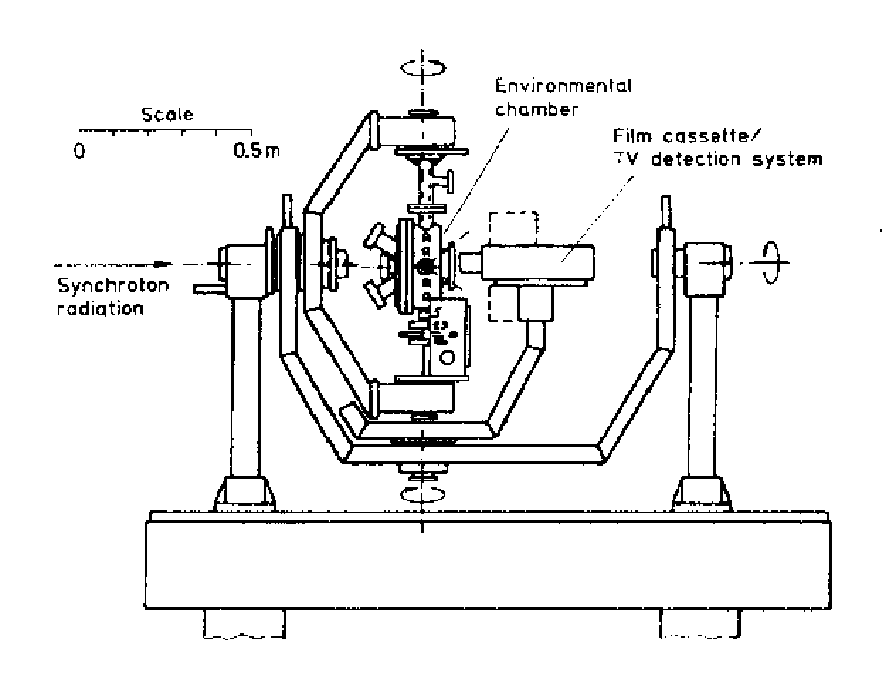


图 8-45 Daresbury 实验室 7.6 站上的白光辐射形貌相机(Bowen 等,1982)

8.6.2.3 宽谱范围的优点

作为同步辐射的连续性质的必然结果,白光同步辐射形貌像几乎不可避免地由几个谐波反射构成重叠的像。一个给定的谐波的积分衍射强度(I),它对形貌像的贡献可由下式计算(Tuomi 等,1974):

$$I = [|F_{hkl}|P(\lambda)\lambda^3\exp(-\mu t)]/\sin^2\Theta_B \tag{8-8}$$

此处$|F_{hkl}|$是结构因子的模,$P(\lambda)$是光子通量,λ是波长,Θ_B为布拉格角,μ是线吸收系数,t是试样厚度。在形貌像中存在谐波有两个主要结果:第一,因为内禀反射级次随波长减小而减小,对于高次反射应变灵敏度更大,因此在像中存在高次谐波使分辨率降低。谐波干扰的第二个主要效应是在高度完整的晶体中观测到 Pendellösung 条纹。在这种情况下,由不同谐波的波场之间的干涉和各种反射条纹的重叠,会出现复杂的条纹图形(Tuomi 等,1978)。应该注意到,同步辐射是在电子轨道平面内高度偏振这一特点。由于σ和π偏振成分非相干叠加,无论偏振平面是平行还是垂直于入射平面,在常规形貌像中观测到的 Pendellösung 条纹周期衰减,在同步辐射形貌像中并不出现(Hart 和 Lang,1965)。

· p. 605 ·

超过常规特征辐射形貌像的一个重要优点,是在白光辐射形貌像中采用连续谱,使扭曲的和错取向晶体整体成像。在常规的 Lang 技术中,只是在束发散角确定的范围内的晶体能够成像。在特征辐射源实验中,增加束的发散可使更多的晶体区域成像,但是其代价是降低了分辨率。

连续同步辐射形貌术中缺陷的衬度要比常规 Lang 照相术观测到的缺陷衬度复杂得多,它是由衍射(消光)和取向两种衬度成分构成。作为取向衬度的结果,像的性质强烈依赖于试样到底片的距离,因为起源于晶体内的错取向区域的衍射束在空间上分离开了。如

Hart(1975)用 LiF 所演示的那样，这个像分离能提供一个对亚晶粒取向非常灵敏的度量，很容易测量小于 25 弧秒的倾侧角。

因为宽的同步辐射谱能够进行波长调谐，这大大增加了照相术的灵活性。例如它能使衍射几何安排和条件最佳化(Petroff 和 Sauvage，1978；Halfpenny 和 Sherwood，1990)，并能在反射照相术中得到深度剖面(Dudley，1990)。在大的未切割的晶体的同步辐射截面照相术中，完全证明了需要波长调谐所提供的灵活性(Halfpenny 和 Sherwood，1990)。在这样的研究中，两个竞争的因子确定了最佳衍射条件。首先，为了减小截面照相的几何畸变，布拉格角应尽可能接近 45°，或者使用高次谐波，或者长波。前者一般较弱，具有窄的固有的反射范围，并且提供的空间分辨率差。第二个控制因素是吸收，对于确定的试样厚度它将限制了能够采用的波长。一般来说，这两个因子之间的最佳折中并不相应一个特征线。对于许多试样，只是通过同步辐射的波长可调使这样的条件得以实现。图 8-46 为一个有机非线性光学晶体(—)-2-(α-甲苄基氨)-5-硝基吡啶(MBA-NP)的白光同步辐射截面照相。有机材料的低的线吸收系数，使相当厚的试样也能照出相来(此例中试样厚度达到 2cm)。图 8-46 中的像主要是由布拉格角为 15°在 0.08nm 的 040 反射和在 0.055nm 的 060 反射形成的，这些谐波的相对贡献分别近似为 79%和 21%。在 0.08nm，MBA-NP 的线吸收系数大约是 1.7cm^{-1}，给出一个 μt 乘积约为 3。在平行衍射矢量方向像被压缩 $\sin 2\theta$ 倍(即 50%)。更长的波长虽然减小了像的畸变，由于增加了动力学衬度贡献而严重降低了缺陷分辨率。在这个例子中所采用的条件代表最佳折中，给出了清晰的位错、夹杂、生长区段间晶界像和生长这个晶体的籽晶的清晰的轮廓。

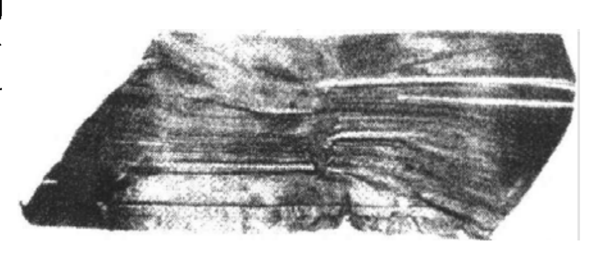


图 8-46　一个 2cm 厚的 MBA-NP 晶体的白光同步辐射像(Halfpenny 和 Sherwood，1990)

• p. 606 •

(GaAlAsP)/GaAs 外延层中不匹配位错的观测(Petroff 和 Sauvage，1978)，提供了白光同步辐射中使用波长调谐的又一个重要例证。在这个例子中，波长刚好调谐到 Ga 的 K 吸收边以上，与 As 的 $K\alpha$ 辐射相似，使吸收显著减小。采用的波长越长，像的宽度变窄越明显，因而增加了像的分辨率。

8.6.2.4　束的通量、尺寸和发散度的影响

一个置于同步辐射束中的晶体，产生一个与常规的劳厄方法一样的衍射斑图谱。但是因为同步辐射用的是扩展的束，事实上每个衍射斑点都是晶体的形貌像。以这种方式，用不同反射中的不可见判据表征缺陷所需的时间可显著减少。同步辐射源的 X 射线通量比常规的密封 X 射线管光源要大约 3—4 个数量级，使照相的曝光时间大大减少。与使用实验室 X 射线源的 Lang 照相法不同，入射的同步辐射束直径大，可大面积成像而不需要试样扫描，因而进一步突出了同步辐射形貌术快速这一优点。

可以看出，几何分辨率 R_g 由下式给出：

$$R_g = Sx/L \tag{8-9}$$

式中，S 是光源尺寸，x 是试样到底片的距离，L 是试样到光源的距离。设光源的尺寸为 0. 15mm×1. 55mm，试样到光源的距离为 80m（英国 Daresbury SRS7. 6 形貌站），很明显，相当大的试样到底片的距离，也可以达到与实验室 Lang 照相术相似的分辨率。上面定义的几何分辨率与一个垂直于 X 光底片的衍射束有关。对于垂直于入射束的底片，几何分辨率主要取决于所讨论反射的布拉格角。具有大的布拉格角的衍射束以很小的角度入射到底片上，因而经受了严重的畸变而使分辨率变差。

• p. 607 •

高的光子通量不需要试样扫描，尽管试样到底片距离很大也可得到高分辨率，所有这些使得白光同步辐射成为动态和原位研究各种物理和化学现象的理想工具。这些现象包括再结晶（Gastaldi 和 Jourdan，1978 和 1979；Jourdan 和 Gastaldi，1979）、范性形变（Miltat 和 Bowen，1979；Ahamad 等，1987；Ahamad 和 Whiworth，1988）、磁畴运动（Tanner 等，1976；Safa 和 Tanner，1978；Sery 等，1978；Clark 等，1979；Chikaura 和 Tanner，1979；Stephenson 等 1979；Toumi 等，1979；Clark 等，1983）和固态反应（Dudley 等，1983 and 1986）。

Al 再结晶的研究（Gastaldi 和 jourdan，1978 和 1979Jourdan 和 Gastaldi，1979）提供了白光同步辐射形貌术能力的一个清楚的证明。对于这样的研究可代替 X 射线方法的，主要是透射电子显微镜和光学显微镜。高分辨电子显微镜能观测再结晶的成核阶段，但是由于成像面积小（横向大约 10μm），无法观察晶核长大成为大晶粒。另外在 TEM 所需要的薄膜试样中的晶粒长大行为可能完全不同于大块体材料中的晶粒长大行为。光学显微镜的缺点是它是纯表面技术。晶粒长大速率可能高到每分钟一毫米，因为对于 X 射线研究，用白光同步辐射形貌术可达到快速曝光，对于动态观测是必不可少的。同步辐射源的连续谱也是非常重要的，因为有些晶粒生长方向不可预测。利用这些优点，Al 中晶粒长大的白光辐射照相研究，提供了关于生长缺陷的形成和演化的信息，并且发现了运动和静止晶界之间的差别。虽然 X 射线形貌术的分辨率不足以观测到成核，但也曾研究了从成核到晶粒长大的变化。

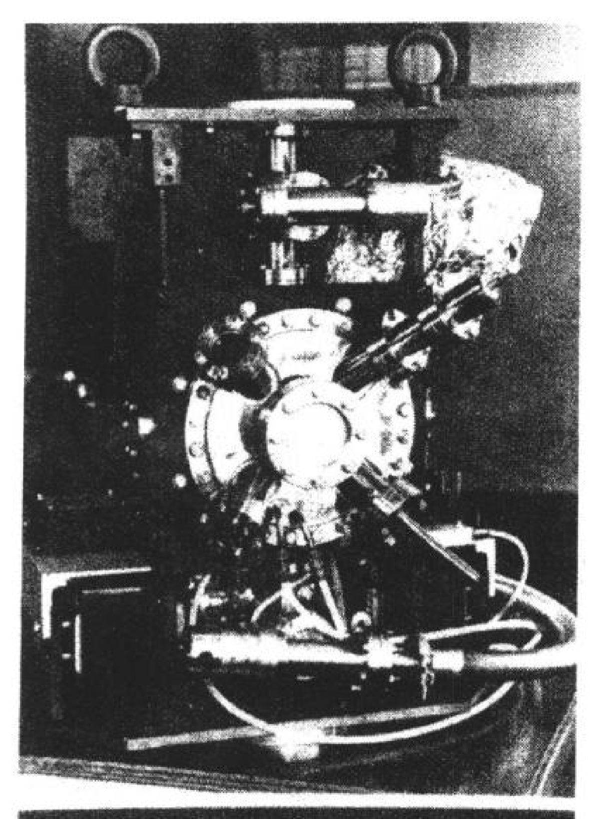


图 8-47　同步辐射形貌术的环境室（Gillespie 等，1989）

短的曝光时间和同时能记录几个反射，也是研究范性形变和位错运动的重要优点。Whitworth 及其合作者（Ahamad 等，1987；Ahamad 和 Whitworth，1988）关于冰中位错运动的工作，完全证明了同步辐射形貌术在这样的研究中的能力。快速曝光（20s 左右）能够动态观察位错运动。在基

面上滑移的位错圈形成由螺型和60°线段构成的六角形位错圈，表明在这些方向上有Peierls势垒存在。发现直线位错在两个方向上都以近似相等的速度运动，运动速度随处加应力线性变化。在非基面上刃型位错的滑移速度要高一个数量级。其中要特别注意的，是在短到18min以后观测到显著的回复，因此表明需要快速曝光、动态观察和白光同步辐射形貌术的原位研究能力。

在白光同步辐射形貌术情况下，试样周围有额外的可用空间而不损失分辨率，这给控制试样的环境提供了极大的方便，这个环境可以是温度（加热或制冷）、压力、磁场或者电场，或者引入腐蚀的或其它的反应环境。图8-47所示为Daresbury同步辐射源7.6形貌站的用于在完全确定的环境条件下原位X射线形貌术的环境室（Gillespie等，1989）。水冷的圆形室是由不锈钢超高真空元件构成，装有Be窗的两个接口是环境室的X射线的入口和出口。此外还有12个径向的和4个成角度的接口，可供安装炉子、试样架、进气管路和泵系统以及电气接头。管状不锈钢做成的加热炉（带有超细管式NiCr-NiCrFe热电偶）直接装到试样架上，有一个2cm的孔可以通过X射线。这样的环境室/炉子的组合，在压力大约为10^{-5}Pa下可加热到1270K。在较高的压力下，最大工作温度限制在大约770K，以免损坏Be窗。可达到的最好真空为10^{-5}Pa。

· p. 608 ·

这个环境室曾用在一些固体化学反应性的X射线形貌研究中。图8-48所示为降低压力脱水时$NiSO_4 \cdot 6H_2O$晶体的结构完整性的变化。图8-48(a)为室温大气压力下晶体的白光同步辐射形貌，在0.1Pa压力下30min后（仍是室温），表面的应变发展了，与之相联系的是晶体上有许多脱水的地方，如图8-48(b)所示。很显然，应变中心（因而也是分解的位置）并不与形貌像中可见的原生位错相联系，此处看到的与早期假设相反，在固态分解中位错并不起关键作用。用这个环境室进行的进一步研究包括：温度直到748K方解石热分解的初始阶段观察；$NiSO_4 \cdot 6H_2O$大气压力下的热脱水和低压下石英中α/β相变的研究。尽管有明显的潜力，但是应用白光同步辐射形貌术研究固态化学反应中缺陷的作用和结构完整性还是相当有限的。

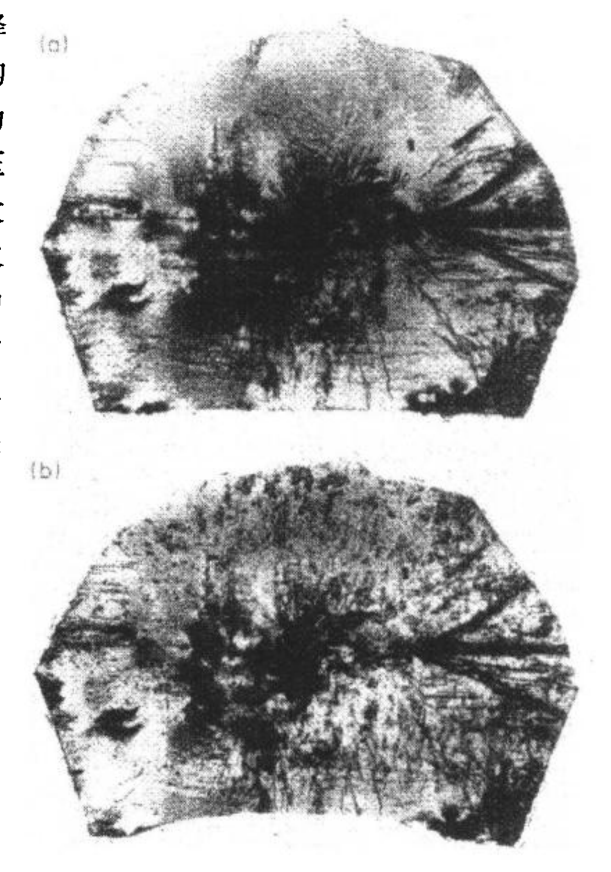


图8-48 用环境室记录的$NiSO_4 \cdot 6H_2O$的白光同步辐射形貌：(a)大气压力下；(b)0.1Pa下30min

· p. 609 ·

严重限制白光同步辐射形貌术应用的一个显著问题是辐照导致的损伤。许多材料置于未滤波的白光同步辐射束下，可能导致形成色心、试样弯曲、产生滑移位错，

在极端情况下完全辐照分解，形成空洞。辐照损伤的程度取决于材料的敏感性和它的X射线吸收系数。有趣的是许多有机材料，尽管它们化学上是相对不稳定的，所表现出的抗辐照损伤的能力却比无机材料更强，这是因为前者X射线吸收系数低的结果。吸收也解释了许多辐照损伤试样中观察到的弯曲的原因。因为到达晶体出射表面的X射线通量由于吸收而被减弱了，通过试样厚度以后诱导的损伤也减少了。在试样中各处产生的形变和点缺陷的程度不同，导致非均匀应力，这个应力由试样弯曲或在某些情况下产生位错而弛豫。使用滤片，例如一个Al滤片，由于大大减少了引起主要辐照损伤的强吸收的长波成分，可显著降低损伤的程度。主要的不利之处是高次谐波（来自于短波）对形貌像的贡献增加，因而损害了分辨率。

8.6.2.5　与时间结构有关的实验

• p. 610 •

同步辐射唯一的还没有被深入开发的方面是它的时间结构。由同步加速器存贮环产生的辐射，是以有规律的脉冲序列形式出现的，如同电子簇团绕轨道运动一样。这些脉冲的频率由电子簇的数目和存贮环的直径决定。稳定的运行频率范围可由几MHz到GHz。这个完全确定的时间结构，曾在周期现象的闪频形貌术中成功地得到开发，其中包括铌酸锂和石英表面声波的观测（Whatmore等，1982；Goddard等，1983）。因为X射线形貌术也可同时观测晶体缺陷，也可以检测这些缺陷与声表面波之间的交互作用。

8.6.3　双晶形貌术

8.6.3.1　简况

在一个白光辐射实验中，由摇摆曲线定义的一个反射的固有的角宽度和波长色散，一般小于入射束的发散和它的波长展宽。来自晶体相邻部分的衍射束的最终的重叠，导致一个累加强度，减小了应变灵敏程度，损害了定量应变分布图。作为不同生长机制的结果，在一个晶体的不同生长区段之间；或者由于生长时的温度或过饱和度的涨落，在单一的生长区段内，都会出现轻微的错取向或晶格膨胀。这通常与加入杂质有关。虽然X射线形貌术原本可探测低于10^{-5}的应变，但是这些差别在白光辐射实验中一般将不会成像。这是不幸的，因为低浓度的杂质对于器件（杂质掺入该器件的晶体材料中）的性能可能有重要的意义。因此，虽然白光辐射形貌术对于缺陷分析和缺陷瞬时演化研究大概是首选的技术，但是它对某些应用是不够灵敏的。

为了改善X射线形貌术的应变灵敏度，采用了双晶设置。Bonse（1958）曾提出这个技术的理论基础。在同步辐射应用于形貌术的评论中，Miltat和Sauvage-Simkin（1984）曾重申了最佳使用判据。摇摆曲线分析能提供关于嵌镶结构发散、弯曲、缺陷多少和厚度（特别是多层结构）的信息，与此有关的精细衍射学和用双晶设置得到的形貌像是紧密相关的。

8.6.3.2　仪器

一般应用中，系统设置为（＋－）组态，如图8-49(a)和8-49(b)所示。当两个晶体的材料相同并采用相同的反射时，双重衍射束平行于入射束，并且没有波长色散。因为第二个晶体（试样）也被来自第一块晶体的带宽非常窄的单色平面波照射，所以达到了最大的应

变灵敏度。这个技术曾大量用于研究 Si,因为这个材料可以得到高度完整的晶体,这是得到摇摆曲线宽度接近本征值所必需的要求。虽然理想情况下两块晶体应该使用相同的材料,但对于一般的应用这是不可能的。一定要记住:单色器晶体必须是高度完整的。这意味着如果两个反射晶体点阵平面间距之间有一点不匹配,就将引进某些波长色散,因而减小了应变灵敏度。但是,倘若选择的反射是由点阵平面间距差小的反射面产生的,那么应变灵敏度的减小保持最小,并且仍然证明这个技术是满意的。对于第一和第二块晶体,更高级次的反射可能并不相同,一个附加的好处是谐波成分减少了,甚至消除了。因为高度完整的晶体除了 Si 以外还有 Ge,有时石英也可以用,都可以作为第一块晶体材料。

• p. 611 •

使用同步辐射应该能用环境台进行原位的双晶实验,到目前为止很少有这些实验的报道,大概是由于一般认为,由拉伸或压缩载荷、热各向异性和化学处理引起成像晶体的畸变,使单色辐射难以获得。但是 George 和 Michot(1982)报道了用控制气氛下工作的高温拉申台研究 Si 中的位错速度和载荷下裂纹尖端的位错运动。高应变灵敏度并不是特别的问题,以至于曾经使用了波长色散(++)晶体组态。Michot 等(1984)也采用了一个加热台跟踪合成石英中的液体包裹体的变化,直到石英炸裂。

两个 Si 晶体的双晶衍射可用来作为平面波辐射的可调协的非色散源,试样晶体置于一个第三轴上进行形貌研究。美国国家科学技术研究所(NIST,U. S. A.)的 Kuriyama 和他的研究小组为他们的动态衍射成像发展了这个技术(Kuriyama 等,1989)。此外使用非对称切割的晶体能用来扩展(或减小)入射束的截面。借助同步辐射,实时实验的视频记录和处理技术的优点,无论怎样说都不会被估计过高。不幸的是,即使是最好的视频探测器

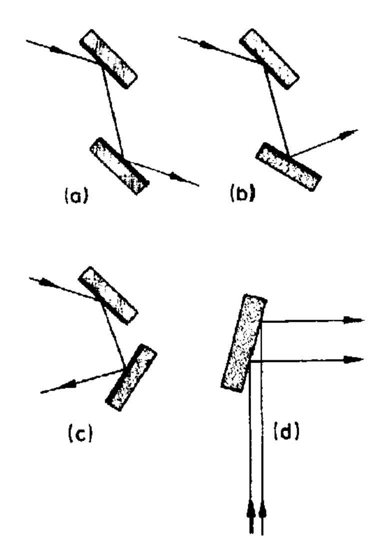


图 8-49 (a)(+-)组态平行色散双晶几何学,入射晶体和反射晶体为相同材料;(b)(+-)组态非平行双晶几何学,两个晶体材料不同;(c)(++)组态双晶几何学;(d)使用非对称反射使束扩展

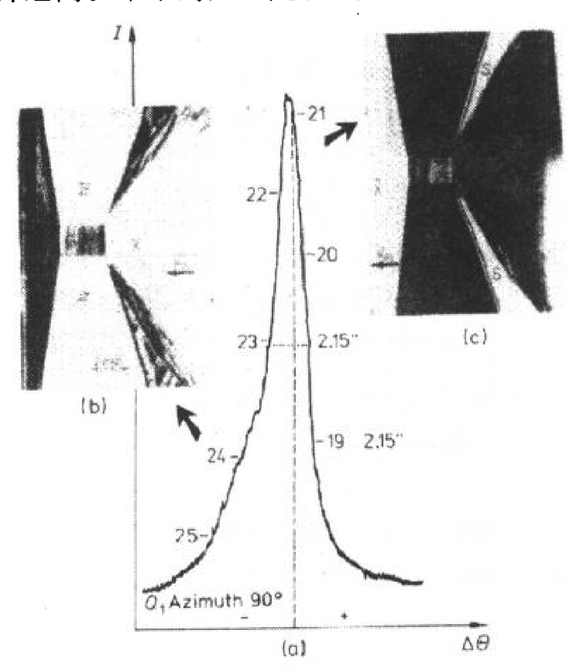


图 8-50 Y 切割的石英晶体的双晶形貌像(1000 反射),显示出在摇摆曲线的两个不同位置上记录的像中的衬度变化(Zarka,1984)。点阵常数变化≈ $10^{-5}-10^{-6}$,点阵倾斜≈0.2″

的分辨率极限也只有大约 10μm。用两个非对称切割的晶体衍射来自试样的成像束，Kuriyama 等曾能够使产生的像放大到 150 倍，这样就克服了分辨率的问题。正如这些作者所述，放大器可作为连续变焦透镜，因为一对非对称切割的晶体，随着入射束能量的变化提供一个连续变化的放大。

8.6.3.3　应用

用同步辐射双晶技术，主要着重生长区段之间的差别的应变分布图曾有一些报道，如石英(图 8-50，Zarka，1984)，硝酸锶(Miltat 和 Sauvage-Simkin，1984)和金刚石(Lang 等，1987)。这样的差别可能是很小的，相对布拉格反射转动晶体试样，可在摇摆曲线的各种位置记录形貌。用这个技术，以衬度变化来估计点阵参数变化可小于 10^{-5}。如果点阵膨胀和倾斜同时存在，相对于表面法线转动试样晶体，则两种效应可以分开。另外一个极端，熔融生长的化合物半导体，例如 GaAs，包含的错取向大于摇摆曲线的宽度。在一系列固定角度设置下记录的等错取向分布图估计了这些晶体有关的应变(Kitano 等，1985)。

• p. 612 •

双晶衍射术和形貌像也曾成功地应用于外延层。分析摇摆曲线给出了点阵错配、外延层和衬底之间的点阵倾斜、层的厚度和成分随深度的变化、衬底和层的完整性以及弯曲。作为白光辐射技术，形貌术可用来研究不匹配位错。此外，在 GaAlAs/GaAs 层结构形貌像中观察到的水纹图曾用来确定点阵错配达 10^{-6}(Chu 和 Tanner，1987)。

8.7　结论和进一步展望

以上的一些例子很好证明了，用同步 X 射线辐射可进行的新型的实验的广度，与传统的辐射相比可达到的对工作的改进。很明显，有更多的领域拓宽这些应用于更广泛的实验范围。

但是，对于今后，同步辐射源当前的发展会导致到一个甚至更大的机遇的可能性。主要的可能的进展是以下两个方面。

对于设备本身，目标是建造强度更大能量更高的源，主要从插入器件得到可调协辐射。这将使照射和记录时间显著减少：不是多少分钟或几个小时，而是不到一秒，并且对于闪频观测型的实验更易于使用束的时间结构。准禁止反射将成为可用的。可以更满意的研究弱的散射过程。

• p. 613 •

增加能量，对于原位动态研究各种衍射过程将给出一个更深的穿透。可进行更高原子序数的材料的衍射研究，并且打开了通向更广阔范围使用反常色散 X 射线衍射实验的道路。

同时，电子学记录的发展将使成像和图谱更容易，这些都归因于改进的和更准确的操作。

毫无疑问，同步加速器将继续发展，并且在材料科学的实验装备中占据一个极其重要的位置。

8.8 致谢

为本文中所描述的许多研究题目,作者们非常感谢英国科学与工程研究委员会的支持,我们特别感谢 SERC 的 Daresbury 实验室主任和全体工作人员,感谢他们提供了许多各类所描述的实验设备,我们曾使用这些设备进行了这些实验。

8.9 参 考 文 献

Ahamad, S., Otomo, M., Whitworth, R. W. (1987), *J. Phys. (Paris) Coll. 48*, 175.

Ahamad, S., Whitworth, R. W. (1988), *Phil. Mag. A 57*, 749.

Akhtar, M. J., Catlow, C. R. A., Clark, S. M., Temmerman, W. M. (1988), *J. Phys. C: Solid State Phys. 21*, L917.

Aleshko-Ozhevskij, O. P., (1982), *Sov. Phys. Cryst. 27*, 673.

Aleshko-Ozhevskij, O. P. (1983), *Ferroelectrics 48*, 157.

Amoros, J. L., Buerger, M. J., Amoros, M. C. (1975), *The Laue Method*. New York: Academic Press.

Andrews, S. J., Hails, J. E., Harding, M. M., Cruickshank, D. W. J. (1987), *Acta Cryst. A 43*, 70.

Andrews, S. J., Papiz, M. Z., McMeeking, R., Blake, A. J., Lowe, B. M., Frankling, K. R., Helliwell, J. R., Harding, M. M. (1988), *Acta Cryst. B44*, 73.

Anwar, J., Barnes, P., Clark, S. M., Dooryhee, E., Hausermann, D., Tarling, S. E. (1990), *J. Mat. Sci. Lett. 9*, 436.

Armstrong, D. R., Cunningham, D. A. H., Roberts, K. J., Sherwood, J. N. (1991), *Proc. 6th Int. Conf. on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS VI)*. Ellis Horwood, Chichester, pp. 435–437.

Ballard, D. G. H., Courtis, A., Shirley, I. M., Taylor, S. C. (1988), *Macromolecules 21*, 294.

Barnes, P., Clark, S. M., Hauserman, D., Fentiman, C. H., Rashid, S., Muhamad, N. N., Henderson, E. (1992), *Phase Transitions*, in press.

Barrett, N. T., Gibson, P. N., Greaves, G. N., Mackle, P., Roberts, K. J., Sacchi, M. (1989a), *J. Phys. D: Appl. Phys. 22*, 542.

Barrett, N. T., Gibson, P. N., Greaves, G. N., Roberts, K. J., Sacchi, M. (1989b), *Physica B 158*, 690.

Barrett, N. T., Lamble, G. M., Roberts, K. J., Sherwood, J. N., Greaves, G. N., Davey, R. J., Oldman, R. J., Jones, D. (1989c), *J. Crystal Growth 94*, 689.

Barrett, N. T., Greaves, G. N., Pizzini, S., Roberts, K. J. (1990), *Surf. Sci. 227*, 337.

Batterman, B. W. (1964), *Phys. Rev. 133*, 759.

Batterman B. W., Cole, H. (1964), *Rev. Mod. Phys. 36*, 681.

Beaven, P. A., Frisius, F., Kampmann, R., Wagner, R. (1986), *Proc. of the Second International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors:* Monterey, Sept. 1985, (ANS).

Bednorz, J. G., Mueller, K. A. (1986), *Z. Phys. B: Cond. Matter 64*, 189.

Bedzyk, M. J., Materlik, G., Kovalchuk, M. V. (1984), *Phys. Rev. B30*, 2453.

Bhat, H. L., Sheen, D. B., Sherwood, J. N. (1982), *The Application of Synchrotron Radiation to Problems in Materials Science:* Proc. Daresbury Study Weekend DL/SCI/R19, pp. 90–95.

Bhat, H. L., Herley, P. J., Sheen, D. B., Sherwood, J. N. (1984), in: *Applications of X-ray Topographic Methods to Materials Science:* Weissmann, S., Balibar, F., Petroff, J. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 401–411.

Bhat, H. L., Littlejohn, A., McAllister, J. M. R., Shaw, J., Sheen, D. B., Sherwood, J. N. (1985), *Materials Science Monographs 286*, 707.

Bhat, H. L., Clark, S. M., El Korashy, A., Roberts, K. J. (1990a), *J. Appl. Cryst. 23*, 545.

Bhat, H. L., Roberts, K. J., Sacchi, M. (1990b), *J. Phys.: Condens. Matter 2*, 8557.

Bianconi, A. (1988), in: *X-ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES:* Köningsberger, D. C., Prins, R. (Eds.). New York: Wiley, pp. 573–662.

Binsted, N., Greaves, G. N., Henderson, C. M. B. (1986), *J. de Physique C8*, 837.

Bonse, U. (1958), *Zeit. Phys. 153*, 278.

Bordas, J., Glazer, A. M., Hauser, H. (1975), *Phil. Mag., 32*, 471.

Bosio, L., Cortes, R., Defrain, A., Froment, M. J. (1984), *J. Electroan. Chem. 180*, 265.

Bowen, D. K., Clark, G. F., Davies, S. T., Nicholson, J. R. S., Roberts, K. J., Sherwood, J. N., Tanner, B. K. (1982), *Nucl. Instrum. Methods 192*, 277.

Bragg, W. L. (1949), *The Crystalline State*, Volume 1. *General Survey*. Bell and Sons, p. 27.

Bragg, W. L. (1975), in: *The Development of X-ray Analysis*, p. 137.

Burton, W. K., Cabrera, N., Frank, F. C. (1951), *Philos. Trans. Soc. London 243*, 299.

Buswell, J. T., Brock, J. M. (1987), *CEGB Report TPRD/B/0922/R87*.

Buswell, J. T., Little, E. A., Jones, R. B., Sinclair, R. N. (1986), *Proceedings of the Second International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors:* Monterey, Sept. 1985, (ANS).

Buswell, J. T., English, C. A., Hetherington, M. H., Phythian, W. J., Smith, G. D. W., Worrall, G. M. (1988), *Proc. of the 14th International Symposium on Effects of Radiation on Materials, Andover, Massachusetts*, Vol. 2. American Society for Testing Metals.

Cernik, R. J., Clark, S. M., Pattison, P. (1989), to be published in: *Advances in X-ray Analysis*.

Cernik, R. J., Cheetham, A. K., Prout, C. K., Watkin, D. J., Wilkinson, A. P., Willis, B. T. M. (1990a), to be published in J. Appl. Cryst.

Cernik, R. J., Murray, P. K., Pattison, P. (1990b), *J. Appl. Cryst. 23*, 292.

Chikaura, Y., Tanner, B. K. (1979), *Jap. J. Appl. Phys. 18*, 1389.

Chu, X., Tanner, B. K. (1987), *Mater. Lett. 5*, 153.

Chu, C. W., Hor, P. H., Gao, L., Huang, Z. J. (1987), *Science 235*, 567.

Clark, S. M. (1989), *Nucl. Instrum. Meth. A276*, 381.

Clark, S. M., Miller, M. C. (1990), to be published in: *Rev. Sci. Inst.*

Clark, G. F., Tanner, B. K., Sery, R. S., Savage, H. T. (1979), *J. de Physique 40 C5*, 183.

Clark, G. F., Goddard, P. A., Nicholson, J. R. S., Tanner, B. K., Wanklyn, B. M. (1983), *Phil. Mag. B47*, 307.

Clearfield, A. (1964), *Inorganic Chemistry 3*, 146.

Clucas, J. A., Harding, M. M., Maginn, S. J. (1988), *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 185.

Cocco, G., Enzo, S., Barrett, N. T., Roberts, K. J. (1989), *J. Less Comm. Metals 154*, 177.

Cocco, G., Enzo, S., Barrett, N. T., Roberts, K. J. (1990), in: *Proc. of the 2nd European Conference on Progress in Synchrotron Radiation Research*. Società Italiana di Fisica, Conference Proceedings, Vol. 25, pp. 693–696.

Cocco, G., Enzo, S., Barrett, N. T., Roberts, K. J. (1992), *Phys. Rev. B*, in press.

Cowen, P. L., Golovenchko, J. A., Robbins, M. F. (1980), *Phys. Rev. Lett. 44*, 1680.

Cowley, R. A., Lucas, C. A. (1990), *Faraday Discuss. Chem. Soc. 89*, 181.

Cox, D. E., Hasting, J. B., Thomlinson, W., Prewitt, C. T. (1983), *Nucl. Instrum. Methods. 208*, 573.

Cruickshank, D. W. J., Helliwell, J. R., Moffat, K. (1987), *Acta Cryst. A43*, 656.

Cunningham, D. A. H. (1991), *Ph.D. Thesis, University of Strathclyde*, Glasgow.

Cunningham, D. A. H., Davey, R. J., Roberts, K. J., Sherwood, J. N., Shripathi, T. (1990a), *J. Cryst. Growth 99*, 1065.

Cunningham, D. A. H., Davey, R. J., Doyle, S. E., Gerson, A. R., Hausermann, D., Herron, M., Robinson, J., Roberts, K. J., Sherwood J. N., Shripathi, T., Walsh, F. C. (1990b), in: *Proc. 2nd Workshop on Synchrotron Light: Applications and Related Techniques:* Craievitch, A. (Ed.). Singapore: World Scientific Press, pp. 230–244.

Cunningham, D. A. H., Davey, R. J., Gerson, A. R., Ristić, R., Roberts, K. J., Sherwood, J. N., Shripathi, T. (1991a), in: *Particle Design via Crystallisation, Amer. Inst. Chem. Eng. Symposium Series, 84*, Vol. 87; Ramanarayanan, R., Kern, W., Larsen, M., Sikdar, S. (Eds.); pp. 104–113.

Cunningham, D. A. H., Gerson, A. R., Roberts, K. J., Sherwood, J. N., Wojciochowski, K. (1991b), in: *Advances in Industrial Crystallisation:* Garside, J., Davey, R. J., Jones, A. G. (Eds.). London: Butterworths, pp. 105–130.

Docherty, R., El Korashy, A., Jennissen, H.-D., Klapper, H. Roberts, K. J., Scheffen-Lauenroth, T. (1988), *J. Appl. Cryst. 21*, 406.

Doyle, S. E., Gerson, A. R., Roberts, K. J., Sherwood, J. N., Wroblewski, T. (1991), *J. Crystal Growth 112*, 302–307.

Dubois, J. M. (1988), *J. Less Comm. Metals 145*, 309.

Dudley, M. (1990), *J. X-ray Sci. and Technol. 2*, 195.

Dudley, M., Sherwood, J. N., Ando, D. J., Bloor, D. (1983), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 93*, 223.

Dudley, M., Sherwood, J. N., Ando, D. J., Bloor, D. (1985), in: *Polydiacetylenes:* Bloor, D., Chance, R. R. (Eds.). Dordrecht: Martin Nijhoff, pp. 87–92.

Dudley, M., Sherwood, J. N., Bloor, D. (1986), *Proc. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Mater. Sci. Eng. 54*, 426.

Dudley, M., Baruchel, J., Sherwood, J. N. (1990), *J. Appl. Crystallog. 23*, 186.

Dudley, M., Sherwood, J. N., Bloor, D. (1991), *Proc. Roy. Soc. A 434*, 243.

Durham, P. J. (1988), in: *X-ray Absorption. Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES:* Köningsberger, D. C., Prins, R. (Eds.). New York: J. Wiley and Sons, pp. 53–84.

Edwards, B., Garner, C. D., Roberts, K. J. (1990), *Proc. 2nd European Conference on Progress in X-ray Synchrotron Radiation Research: Società Italiana di Fisica, Conference Proceedings*, Vol. 24, pp. 415–418.

El Korashy, A. (1988), *Ph.D. Thesis, University of Assiut*, Egypt.

El Korashy, A., Roberts, K. J., Scheffen-Lauenroth, T., Dam, B. (1987), *J. Appl. Cryst. 20*, 512.

Frahm, R. (1989a), *Rev. Sci. Instrum. 60(7)*, 2515.

Frahm, R. (1989b), *Physica B 158*, 342.

Friedrich, W., Knipping, P., von Laue, M. (1912), *Ber. Bayer. Acad. Wiss.*, 303.

Friedrich, A., Pettinger, B., Kolb, D. M., Lupke, G., Steinhoff, R., Marowsky, G. (1989), *Chem. Phys. Lett. 163*, 123.

Funke, P., Materlik, G. (1985), *Solid State Comm. 54*, 921.

Gastaldi, J., Jourdan, C. (1978), *Phys. Stat. Sol. (a) 49*, 529.

Gastaldi, J., Jourdan, C. (1979), *Phys. Stat. Sol. (a) 52*, 139.

George, A., Michot, G. (1982), *J. Appl. Cryst. 15*, 412.

Gerson, A. R. (1990), Ph.D. Thesis, University of Strathclyde.

Gerson, A. R., Roberts, K. J., Sherwood, J. N. (1991a), *Acta Cryst B 47*, 280.

Gerson, A. R., Roberts, K. J., Sherwood, J. N. (1991b), *Powder Technology 65*, 243.

Gesi, K. (1978), *J. Phys. Soc. Japan 45*, 1431.

Gesi, K., Iizumi, M. (1979), *J. Phys. Soc. Japan 46*, 697.

Gierlokta, S., Lambooy, P., de Jeu, W. H., (1990), *Europhys. Lett. 12*, 341.

Gillespie, K., Litlejohn, A., Roberts, K. J., Sheen, D. B., Sherwood, J. N. (1989), *Rev. Sci. Instrum. 60*, 2498.

Goddard, P. A., Clark, G. F., Tanner, B. K., Whatmore, R. W. (1983), *Nucl. Instrum., Methods 208*, 705.

Greaves, G. N., Davis, E. A. (1974), *Phil. Mag. 29*, 1201.

Greaves, G. N., Barrett, N. T., Antonini, M., Thornley, R., Willis, B. T., Steele, A. (1989), *J. Amer. Chem. Soc. 111*, 4313.

Grunes, L. A. (1983), *Phys. Rev. B 27*, 2111.

Gurman, S. J. (1982), *J. Mat Sci. 14*, 1541.

Gurman, S. J. (1988), *J. Phys. C 21*, 3699.

Hajdu, J., Machin, P. A., Campbell, J. W., Greenough, T. J., Clifton, I. J., Zurek, S., Glover, S., Johnson, L. N., Elder, M. (1987), *Nature 329*, 178.

Hajdu, J., Acharya, K. R., Stuart, D., Barford, D., Johnson, L. N. (1988), *Trends Biochem. Sci. 13*, 104.

Halfpenny, P. J., Sherwood, J. N. (1990), *Phil. Mag. Lett. 62*, 1.
Halfpenny, P. J., Ristić, R. I., Sherwood, J. N. (1991), in preparation.
Hamelin, A. (1982), *J. Electroanal. Chem. 142*, 299.
Hansen, M. (1958), *Constitution of Binary Alloys*. New York: McGraw-Hill.
Harding, M. M., Magin, S. J., Campbell, J. W., Clifton, I., Machin, P. A. (1988), *Acta Cryst. B44*, 142.
Hart, M. (1975), *J. Appl. Cryst. 8*, 436.
Hart, M., Lang, A. R. (1965), *Acta Cryst. 19*, 73.
Hart, M., Parrish, W. (1986), *Materials Science Forum 9*, 39.
Hart, M., Parrish, W. (1989), *J. Mater. Res.*, in press.
Hart, M., Cernik, R. J., Parrish, W., Toraya, H. (1990), *J. Appl. Cryst. 23*, 286.
Hastings, J. B., Thomlinson, W., Cox, D. E. (1984), *J. Appl. Cryst. Growth 17*, 85.
Hausermann, D., Salvador, G., Sherman, W. F. (1989), in: *High Pressure Science and Technology: Proc. XIth AIRAFT Int. Conf., Kiev:* Novikov, N. V. (Ed.); pp. 186–194.
Hausermann, D., Daghoogghi, M. R., Sherman, W. F. (1990), *High Pressure Research 4*, 414.
Hayes, T. M., Boyce, J. B. (1982), *Solid State Phys. 37*, 173.
Heald, S. (1988), in: *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES:* Köningsberger, D. C., Prins, R. (Eds.). New York: Wiley, pp. 87–118.
Helliwell, J. R. (1984), *Reports on Prog. in Physics 47*, 1403.
Helliwell, J. R. (1991), *Macromolecular Crystallography with Synchrotron Radiation*. Cambridge: Harvard University Press.
Helliwell, J. R., Habash, J., Cruickshank, D. W. J., Harding, M. M., Greenough, T. J., Campbell, J. W., Clifton, I. J., Elder, M., Machin, P., Papiz, M., Zurek, S. (1989), *J. Appl. Cryst. 22*, 483.
Hertel, N., Materlik, G., Zegenhagen, Z. (1985), *J. Z. Phys. B58 (3)*, 199.
Holmes, P. A., Nevin, A., Nehring, J., Amstutz, H. (1989), *European Patent Application No. 0299664*.
Houchin, M. R. (1987), *Patent wo87/07885*. U.S.A.
Iglesia, E., Boudart, M. (1984), *Journal of Catalysis 88*, 325.
Isherwood, B. J. (1977), *GEC Journal of Science and Technology 43*, 111.
Itoh, K., Kataoka, T., Matsunaga, H., Nakamura, E. (1980), *J. Phys. Soc. Japan. 48*, 1039.
Jacobi, H. (1972), *Z. Krist. 135*, 467.
James, R. J. (1958), *The Crystalline State*, Vol. 2, *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. G. Bell and Sons.
Jedrecy, N., Sauvage-Simkin, M., Pinchaux, R., Geiser, N., Massies, J., Etgens, V. H. (1990), *Società Italiana di Fisica Conference Proceedings 25*, 481.
Johnson, W. L. (1986), *Prog. Mat. Sci. 30*, 81.
Jourdan, C., Gastaldi, J. (1979), *Scripta Met. 13*, 55.
Kiessig, H. (1931), *Ann. der Physik 10*, 769.
Kitano, T., Matsui, J., Ishikawa, T. (1985), *Jap. J. Appl. Phys. 24*, L948.
Koch, E. E. (Ed.) (1983), *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. 1. Amsterdam: North Holland.
Koenig, J. H., Carron, J. G. (1967), *Mat. Res. Bull. 2*, 509.
Kolb, D. M., Schneider, J. (1985), *Surf. Sci. 162*, 764.
Köningsberger, D. C. (1988), *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES:* Köningsberger, D. C., Prins, R. (Eds.). New York: Wiley.
Kucharczyk, D., Paciorek, W., Kalincinska-Karut, J. (1982), *Phase Transitions 2*, 277.
Kunz, C. (Ed.) (1979), *Synchrotron Radiation: Techniques and Applications, Topics in Current Physics*, Vol. 10. Berlin: Springer.
Kuriyama, M., Steiner, B. W., Dobbyn, R. C. (1989), *Ann. Rev. Mater. Sci. 19*, 183.
Lang, A. R., Kowalski, G., Makepiece, A. P. W., Moore, M., Clackson, S., Yacoot, A. (1987), *Synchrotron Radiation, Appendix to the Daresbury Annual Report 1986/1987*, SERC Daresbury Laboratory.
Lee, P. A., Citrin, P. H., Eisenberger, P., Kincaid, B. M. (1981), *Rev. Mod. Phys. 53*, 769.
Lim, G., Parrish, W., Oritz, C., Bellotto, M., Hart, M. (1987), *J. Mater. Res. 2*, 471.
Longo, J. M., Raccah, P. M. (1973), *J. Solid State Chem. 6*, 526.
Lucas, C. A. (1989), *Ph.D. Thesis, Edinburgh University*.
Lucas, G. E., Odette, G. R. (1986), *Proceedings of the Second International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Monterey, Sept. 1985, (ANS).
Lucas, C. A., Hatton, P. D., Bates, S., Ryan, T. W., Miles, S., Tanner, B. K. (1988), *J. Appl. Phys. 63 (6)*, 1936.
Luth, H., Nyburg, S. C., Robinson, P. M., Scott, H. G. (1974), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 27*, 337.
Macdonald, J. E. (1990), *Faraday Discuss. Chem. Soc. 89*, 191.
Macdonald, J. E., Williams, A. A., van Filfhout, R., van der Veen, J. F., Finney, M. S., Johnson, A. D., Norris, C. (1990), in: *Proceedings of NATO ARW, Kinetics of Ordering at Surfaces*. New York: Plenum Press, in press.
Mamott, G. T., Barnes, P., Tarling, S. E., Jones, S. L., Norman, C. J. (1991), *J. Mater. Sci.*, in press.
Martens, G., Rabe, P. (1980), *Phys. Stat. Sol. (a) 58*, 415.
Materlik, G., Zegenhagen, Z. (1984), *J. Phys. Lett. 104 A*, 47.
Materlik, G., Frahm, A., Bedzyk, M. J. (1984), *Phys. Rev. Lett. 52*, 441.
McGinn, S. T. (1990), Ph.D. Thesis, Liverpool University.
McSkimin, H. J., Bond, W. L. (1957), *Phys. Rev. 105*, 116.
Melroy, O. R., Toney, M. F., Borges, G. L., Samant, M. G., Blum, L., Kortright, J. B., Ross, P. N. (1988), *Phys. Rev. B38*, 10962.
Michot, G., Weil, B., George, A. (1984), *J. Cryst.*

Growth 69, 627.

Mikhail, I., Peters, K. (1979), *Acta Cryst. B35*, 1200.

Milia, F., Kind, R., Slak, J. (1983), *Phys. Rev. B27*, 6662–6668.

Miltat, J., Bowen, D. K. (1979), *J. de Physique 40*, 389.

Miltat, J., Sauvage-Simkin, M. (1984), in: *Applications of X-ray Topographic Methods to Materials Science:* Weissman, S., Balibar, F., Petroff, J. F. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 185–209.

Mitrovic, M. M., Ristić, R. I., Ciric, I. (1990), *Appl. Phys. A 51*, 374.

Murray, A. D., Crockroft, A. J., Fitch, A. N. (1990), *MPROF - a Program for multiplatten Rietveld refinement of crystal structures from X-ray powder data.* To be published.

Nehring, J., Amstutz, H., Holmes, P. A., Nevin, A. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 1283.

Nyburg, S. C., Potworowski, J. A. (1973), *Acta. Cryst. B29*, 347.

Ocko, B. M., Wong, J., Davenport, A., Isaacs, H. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 1466.

Oldman, R. J. (1986), *J. de Physique C8*, 321.

O'Reilly, E. P. (1989), *Semicond. Sci. and Tech. 4*, 121.

Palmberg, W. W., Rhodin, T. N. (1967), *Phys. Rev. 161*, 586.

Parratt, L. G. (1954), *Phys. Rev. 95*, 359.

Parrish, W., Hart, M., Huang, T. C. (1986), *J. Appl. Cryst. Growth 19*, 92.

Petroff, J. F., Sauvage, M. (1978), *J. Cryst. Growth 43*, 628.

Phythian, W. J., English, C. A. (1991), *UKAEA Harwell Report AERE-R-13632*, to be published.

Pizzini, S., Roberts, K. J., Greaves, G. N., Harris, N., Moore, P., Pantos, E., Oldman, R. J. (1989), *Rev. Sci. Instrum. 60*, 2525.

Pizzini, S., Roberts, K. J., Phythian, W. J., English, C. A. (1990a), *Phil. Mag. Lett. 61*, 223.

Pizzini, S., Roberts, K. J., Phythian, W. J., English, C. A. (1990b), *Proc. of the 6th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS VI)*. Ellis Horwood, Chichester, pp. 530–532.

Pizzini, S., Roberts, K. J., Greaves, G. N., Barrett, N. T., Dring, I., Oldman, R. J. (1990c), *Faraday Discuss. Chem. Soc. 89*, 51.

Pizzini, S. (1990d), Ph.D. Thesis, University of Strathclyde.

Polk, D. E., Bordeaux, D. S. (1973), *Phys. Rev. Lett. 31*, 92.

Quilichini, M., Mathieu, J. P., Le Postollec, M., Toupry, N. (1982), *J. de Physique 43*, 787.

Reynolds, C. D., Stowell, B., Joshi, K. K., Harding, M. M., Maginn, S. J., Dodson, G. G. (1988), *Acta Cryst. B44*, 512.

Rietveld, H. M. (1969), *J. Appl. Cryst. 2*, 65.

Ristić, R. I., Sherwood, J. N., Wojciechowski, K. (1988), *J. Crystal Growth 91*, 163.

Ristić, R. I., Sherwood, J. N., Shripathi, T. (1991), in: *Advances in Industrial Crystallisation:* Garside, J., Davey, R. J. (Eds.). London: Butterworths, pp. 77–91.

Roberts, K. J., Sherwood, J. N., Bowen, D. K., Davies, S. T. (1982), *Materials Letters 2*, 300.

Roberts, K. J., Sherwood, J. N., Bowen, D. K., Davies, S. T. (1983), *Materials Letters 1*, 104.

Roberts, K. J., Sherwood, J. N., Shripathi, T., Oldman, R. J., Holmes, P. A., Nevin, A. (1990), *J. Physics D: Applied Physics 23*, 255.

Robinson, I. K., Tung, R. T., Feidenhans'l, R. (1988), *Phys. Rev. B38*, 3632.

Ryan, T. W., Hatton, P. D., Bates, S., Watt, M., Sotomayor-Torres, C., Claxton, P. A., Roberts, J. S. (1987), *Semicond. Sci. Technol.*, 241.

Sacchi, M., Antonini, G. M., Barrett, N. T., Greaves, G. N., Thornley, F. R. (1989), *Proc. 2nd Int. Workshop on Non-Crystalline Solids, San Sebastian (Spain)*, July 1989.

Safa, M., Tanner, B. K. (1978), *Phil. Mag. B37*, 739.

Samant, M. G., Toney, M. F., Borges, G. L., Blum, L., Melroy, O. R. (1988), *J. Phys. Chem. 92*, 220.

Samwer, K. (1988), *Phys. Rep. 161*, 1.

Sayers, D. E., Stern, E. A., Lytle, F. M. (1971), *Phys. Rev. Lett. 27*, 1204.

Scheffer, T. J., Nehring, J. (1984), *Appl. Phys. Lett. 45*, 1021.

Schultz, L. (1987), *Mater. Sci. Engin. 93*, 213.

Sery, R. S., Savage, H. T., Tanner, B. K., Clark, G. F. (1978), *J. Appl. Phys. 49*, 2010.

Shirane, G., Endoh, Y., Birgeneau, R. J., Kastner, M. A., Hidaka, Y., Oda, M., Suzuki, M., Muarakami, T. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 1613.

Steininger, R., Bilgram, J. H. (1990), *J. Crystal Growth 99*, 98.

Stephenson, J. D., Kelha, V., Tilli, M., Tuomi, T. (1979), *Phys. Stat. Sol. (a) 51*, 93.

Stern, E. A. (1974), *Phys. Rev. B10*, 3027.

Stocks, G. M., Temmerman, W. M., Szotek, Z., Sterne, P. A. (1988), *Supercond. Sci. Technol. 1*, 57.

Stuhrmann, H. B. (Ed.) (1982), *Uses of Synchrotron Radiation in Biology*. London: Academic Press.

Tanner, B. K. (1976), *X-ray Diffraction Topography*. Oxford: Pergamon Press.

Tanner, B. K., Safa, M., Midgley, D., Bordas, J. (1976), *J. Magn. Mat. 1*, 337.

Teo, B. K., Chen, H. S., Wang, R., D'Antonio, M. R. (1983), *J. Non-Crystalline Solids 58*, 249.

Tuomi, T., Naukkarnin, K., Rabe, P. (1974), *Phys. Status Solidi A 25*, 93.

Tuomi, T., Tilli, M., Kelha, V., Stephenson, J. D. (1978), *Phys. Stat. Sol. (a) 50*, 427.

Tuomi, T., Stephenson, J. D., Tilli, M., Kelha, V. (1979), *Phys. Stat. Sol. (a) 53*, 571.

Vecher, A. A., Dalidovich, S. V., Gusev, E. A. (1985), *Thermochimica Acta 89*, 383.

Vlieg, E., van't Ent, A., de Jong, A. P., Neerings, H., van der Veen, J. F. (1987), *Nucl. Instrum. and Methods A262*, 522.

Wagner, C. J., Boldrick, M. S., Keller, L. (1988), *Advances in X-ray Analysis 31*, 129.

Wainfan, N., Parratt, L. G. (1960), *J. Appl. Phys. 31*, 1331.

Wainfan, N., Nancy, J., Scott, N. J., Parratt, L. G. (1959), *J. Appl. Phys. 30*, 1604.

Waiti, G. C., Lundu, M. L., Ghosh, S. K., Banerjee, B. K. (1974), *Thermal Analysis*, Vol. 2, *Proc. 4th Intern. Conf. Therm. Anal.*, Budapest 1974.

Weeber, A. W., Bakker, H. (1988), *Physica B 153*, 93.
Whatmore, R. W., Goddard, P. A., Tanner, B. K., Clark, G. F. (1982), *Nature 299*, 44.
Williams, A. A., Macdonald, J. E., van Silfhout, R. G., van der Veen, J. F., Johnson, A. D., Norris, C. (1989), *J. Phys. Condens. Matt. 1*, 273.
Winick, H., Doniach, S. (1980), *Synchrotron Radiation Research*. New York: Plenum Press.
Wood, I. G., Thompson, P., Matthewman, J. C. (1983), *Acta Cryst. B39*, 543.
Zarka, A. (1983), *J. Appl. Cryst. 16*, 354.
Zarka, A. (1984), in: *Applications of X-ray Topographic Methods to Materials Science*: Weissmann, S., Balibar, F., Petroff, J. F. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 487–500.
Zei, M. S., Lehmpfuhl, G., Kolb, D. M. (1989), *Surf. Sci. 221*, 23.

一般阅读资料

Amoros, J. L., Buerger, M. J., Amoros, M. C. (1975), *The Laue Method*. New York: Academic Press.
Bowen, D. K. (Ed.) (1983), *The Application of Synchrotron Radiation to Problems in Materials Science*, SERC Daresbury Laboratory Report DL/SCI/R19.
Koch, E. E. (Ed.) (1983), *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. 1. Amsterdam: North Holland.
Köningsberger, D. C., Prins, R. (Eds.) (1988), *X-ray Absorption, Principles, Applications, Techniques, of EXAFS, SEXAFS and XANES*. New York: Wiley.
Kunz, C. (Ed.) (1979), *Synchrotron Radiation: Techniques and Applications, Topics in Current Physics*, Vol. 10. Berlin: Springer.
Lee, P. A., Citrin, P. H., Eisenberger, P., Kincaid, B. M. (1981), *Rev. Modern Phys. 53*, 769.
Stuhrmann, H. B. (Ed.) (1982), Uses of Synchrotron Radiation in Biology. London: Academic Press.
Tanner, B. K. (1976), *X-ray Diffraction Topography*. Oxford: Pergamon Press.
Tanner, B. K. (1977), *Progress in Crystal Growth and Characterisation 1*, 23.
Tanner, B. K., Bowen, D. K. (Eds.) (1979), *Characterisation of Crystal Growth Defects by X-ray Methods*. New York: Plenum Press.
Weissmann, S., Balibar, F., Petroff, J.-F. (Eds.) (1984), *Application of X-ray Topographic Methods to Materials Science*. New York: Plenum Press.
Winick, H., Doniach, S. (Eds.) (1980), *Synchrotron Radiation Research*. New York, London: Plenum Press.

9 X射线荧光分析

Ron Jenkins
JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, U. S. A.
（黑祖昆 译）

目录

符号与缩语表

符号	含义
B, b	背底
C	浓度
E	能量
e_i	产生一个离子对所需能量
F	Fano 因子
$I(\lambda)$	光子强度
J	总角动量
L	轨道角动量
LLD	检测下限
l	角量子数
M	气体增益
m	磁量子数
m	X 射线荧光方法灵敏度
N	电子数
N	测量次数
n	主量子数
n_b, n_p	背底(b)和峰(p)计数次数
R	计数率
R_b, R_p	背底和峰的计数率
R_t	理论分辨本领
s	自旋量子数
t	时间
t_b	背底计数时间
t_p	峰计数时间
V	电压
W	权重分数
Z	原子序数
α	总吸收
λ	波长
μ	质量吸收系数
ρ	密度
σ	屏蔽常数

$\sigma_{(N)}$　随机误差

σ_{net}　净计数误差

ϕ　结合能

EDS　电子衍射光谱术

FET　场效应晶体管

FWHM　半高峰宽

LOD　十八碳烷酸铅(lead octadeconate)

LSM　层状合成显微结构

MDL　最低可检测限

NRLXRF　海军研究实验室 X 射线荧光

p-i-n　由 p 掺杂层,绝缘层和 n 掺杂层组成的二极管

PIXE　质子激发 X 射线荧光

SRM　标准参考物质

SSXRF　同步辐射源 X 射线荧光

TAP　铊酸邻苯二甲酸酯(thallium acid phthalate)

TRXRF　全反射 X 射线荧光

· p. 622 ·

9.1 引　言

X射线是电磁波的一种短波形式，它是由 Wilhelm Röntgen 在上世纪末发现的(Röntgen，1989)。X射线光子是由于某种波激发原子内层轨道电子，使其发射及随之发生的原子轨道上的电子由高能态向低能态跃迁而产生的。一束X射线穿过物质时经历三个过程：吸收、散射和荧光。X射线的吸收随吸收体原子序数三次方而变化。因此当一束多色X射线穿过非均质物质，平均原子序数高的区域会比平均原子序数低的区域在更大的程度上使该光束衰减，这样，穿过样品照射区并从吸收体出来的辐射束就与同一区域内平均原子序数贡献有关，所有X射线照相术都是基于这一原则。用X射线吸收过程研究材料是使用着的所有X射线方法中最古老的，Röntgen 本人就把他夫人的手的X射线照片放入他最初发表的有关X射线研究的文章中。今天，有许多不同形式的X射线吸收测量术得到应用，包括工业X射线照相术，医疗诊断及牙科用的X射线照相术和X射线防护屏蔽等。

X射线主要被原子中紧束缚的外层电子所散射。X射线的散射可以是相干的(波长不变)或非相干的(波长变长)。相干散射的光子可以再进行相互干涉并依次产生一些衍射极大。衍射极大出现的角度可以与晶体点阵中原子面间距联系起来，因此X射线衍射花样可以用于研究固体物质的结构。随着X射线衍射被 Friedrich，Knipping 和 Von 劳厄的发现(Friedrich 等，1912)，在工业和科学研究领域使用这种方法变得非常重要，在今天它已成为研究材料与结构相关性质的最有用的技术。荧光的产生是由于初始X射线光子能量足够大以致可以在样品中产生电子空穴，导致二次(荧光)辐射的产生。这种二次辐射是组成样品的元素的特征。用于分离和测量初始X射线激发产生的分立的特征波长的技术被称为X射线荧光光谱学。

· p. 623 ·

X射线光谱技术在本世纪的前50年为理论物理学家提供了非常重要的信息，从50年代初期开始，他们又在材料表征领域找到越来越多的应用。X射线光谱学最早的工作是用电子激发进行的(如 Von Hevesey，1932)。今天电子激发的X射线的使用主要限于电子显微镜的X射线光谱附件，而大多数单独的X射线光谱仪都使用X射线激发源而不使用电子激发。X射线荧光光谱学典型的应用是用一束多色短波长X射线去激发待分析样品中较长的波长的特征谱线。现代X射线光谱仪或利用单晶的衍射本领从样品里激发出的多色辐射(包括特征辐射)中分离出较窄的波带，或用正比探测器去分离窄的能带。前者称之为波长色散光谱学，而第二种称为能散光谱学。由于发射波长和原子序数之间的关系是已知的，单独的特征谱线被分离就使元素唯一的确定成为可能，而元素的浓度可由特征谱线的强度估算出来，使这一技术成为在化学组成方面对材料进行表征的一种方法。

9.2 X射线光谱学的历史发展

X射线荧光光谱学提供了一个用测量其特征X射线辐射波长或能量来确定元素的

方法。这种方法先是测量辐射的特征谱线强度，然后把这一强度和元素的浓度联系起来，可以进行给定元素的定量分析。这个方法的起源可以追溯到本世纪的最初几年。但只是在最近的 30 年中，这个技术才作为一种通用的元素分析方法获得巨大的成功。X 射线光谱学方法的最初应用可追述到 Henry Moseley 的经典工作(Moseley，1912)。Moseley 的原始 X 射线光谱仪中，初始辐射的源是一个冷阴极管，电子来源于管子里本身残留的空气，而待分析的样品作成管子的靶。辐射由样品中产生，穿过薄的金膜窗口，进入分析晶体并从那里衍射到探测器。在使用电子激发特征 X 射线的过程中效率是相当低的；大约 99% 的电子能量都被转换成热能。这还意味着分析易挥发的或易熔的样品可能是困难的。不管怎么样，作为一种分析工具这一技术还是获得了某些成功。最初把 X 射线光谱学用于实际化学分析的文章之一早在 1922 年就发表了，当时 Hadding(Hadding，1922)描述了这一技术在矿物分析中的应用。1925 年 Coster 和 Nishina(Coster 和 Nishina，1925)提出了实际解决电子激发存在问题的办法，他们用初始 X 射线光子来激发二次特征 X 射线谱。

用 X 射线而不用电子激发特征 X 辐射避免了样品过热的问题。在处于高真空及有效冷却条件下的，密封的 X 射线管中产生初始 X 射线光子是可能的。这就意味着样品本身不需承受热耗散问题，也不必满足电子束系统的高真空要求。使用 X 射线而不用电子束就表示了我们今天所熟知的 X 射线荧光技术的开始。1928 年 Glocker 和 Schreiber 首先把荧光技术用于实际(Glocker 和 Schreiber，1928)。不幸的是当时 X 射线激发效率比电子激发还低，这次实验所获得数据太少，而且当时用的探测器和晶体比较原始，因此这种荧光技术没有获得太大的成功。结果这个技术的广泛应用不得不推迟到 40 年代中期，X 射线荧光重新被 Friedman 和 Birks(Birks，1976)研究后才又发展起来。他们用的光谱仪基本上就是一台衍射仪，最初是为了测定石英振子片的取向用的，用盖革计数器来测量衍射特征谱线的强度，在很宽的原子序数范围内均得到很高的灵敏度。

• p. 624 •

第一台可供使用的商品 X 射线光谱议产生于 50 年代初。虽然这种早期的荧光光谱仪操作时光路暴露在大气中，但它们已能对原子序数 22(钛)以上所有元素提供定性和定量的信息。更新型号的荧光光谱仪光路可以充氦气或抽真空，测量范围可以扩展到更低的原子序数。最现代的商品 X 射线荧光光谱仪能够测量的波长范围大约是 0.04－2.0nm(40－0.6keV)，这个范围相当于能够测量氟($Z=9$)到镥($Z=71$)的 K 系以及锰($Z=25$)到铀($Z=92$)的 L 系，还有由 M 和 N 能级产生的其它线系。但是这些线系在分析用 X 射线荧光光谱学中很少用到。实际上，产生特征 X 射线光子时得到的电子能级空位数要比激发过程所产生的空位数要少，因为 X 射线光子不辐射，仅靠原子中电子的重新排列原子也可以重新回到初始状态(即俄歇过程)。在某一实验条件下，确定一个元素给出的绝对计数时，这是一个重要因素。对于原子序数非常低的元素，X 射线荧光光谱仪灵敏度较差主要原因是因为这些低原子序数元素的荧光产额非常低。

现在，几乎所有的商品 X 射线荧光光谱仪均采用荧光激发的方法，并用封闭 X 射线管作为初始激发光源。基于价格或轻便可携带等方面的考虑，某些较简单的系统可能使用放射性同位素源。而电子激发一般不用在独立使用的 X 射线荧光光谱仪中，它仅限于电子显微镜中 X 射线荧光分析中使用。在电子显微镜中可以把初始电子束聚焦得很细，可对直径小到微束量级的小区域进行分析，在专门的仪器中这个范围还能更小。与形貌相及

电子衍射结合起来就提供一个非常有效的方法，可用来检测析出相，夹杂物及晶界现象等。用于这类工作的仪器可以是专用的电子探针分析仪（如 Birks，1963），也可以是带能谱或波谱附件的扫描电子显微镜。

• p. 625 •

在过去的 30 年左右的时间里，X 射线荧光方法已变成材料定性定量分析的最有效的方法。今天用仪器进行元素分析时有许多方法可供选择，而选择这些方法时要考虑到的因素通常是：精度、测量范围、速度、价格、灵敏度及可靠性。确实没有一种技术有可能提供给分析工作者所要求的全部性能，但 X 射线方法具有好的综合性能。特别是 X 射线荧光具有的快速，高精度和适用性强的重要性能，使它成为遍及全世界的 15 000 个实验室从许多种分析方法中精选出来的方法。同时配备波长色散谱仪和能散谱仪使其能更好地进行固溶体和溶液的定性定量分析。因为特征 X 射线谱是如此简单，确定发射谱线的原子序数的实际过程相对来说也比较简单，造成过失误差的机会也比较小。特征谱线的强度和元素含量之间的关系现在也了解得很清楚。如果能得到与仪器本身无关的强度，就可以得到非常好的定量数据。现在，通用的 X 射线荧光光谱仪可以对元素周期表上氟（Z=9）以上所有元素进行快速定量分析。波长色散光谱仪的最新进展已经把这个元素范围扩展到碳（Z=6）。在大部分测量范围内，在低到 ppm 水平的检测限下，精度达千分之几。

9.3 波长和原子序数之间关系

9.3.1 连续辐射

当一高能电子束入射到样品上，相互作用的产物之一就是发出一种被称为连续谱的宽波带的辐射，也有人称其为白光辐射或韧致辐射。这种白光辐射的产生是由于高能电子被样品中各种元素原子内的电子急剧减速所至。这种辐射的强度波长分布特征用最小波长 λ_{min} 来表示，它与电子的最大加速电压成反比[1]，即 12.4/V(keV)。连续谱强度分布在 1.5 至 2 倍 λ_{min} 波长处达到最大。增大加速电压会使连续谱的强度分布向更短波长方向移动。大多数商品荧光光谱仪采用封闭的 X 射线管作为激发源，这种管一般用一个加热的钨灯丝作电子源并用一层纯金属，如铬、铑或钨作阳极。这种管子产生的宽波段的白光辐射对激发很宽原子序数范围的特征谱线非常理想。一般来说，阳极材料的原子序数越高，管子所产生的辐射束越强。然而，由于管子里较高原子序数的阳极元素一般需要较厚的出射窗口（为来自阳极散射电子的热量提供适当的耗散），所以由这样管子出来的长波部分较少，用这些高原子序数阳极管不太可能满足激发低原子序数样品中较长波长的需要。

9.3.2 特征辐射

• p. 626 •

除了导致白光辐射的电子相互作用外，还存在产生特征辐射的电子相互作用。一个高能粒子，如一个电子，撞击原子中的一个束缚态的电子并且粒子的能量比原子中电子的结合能大，该电子就有可能从它在原子中的位置上弹射出去，并以动能 $(E-\phi)$ 离开原子，这

1） 原文误为"成正比"。——译者注

个动能大小等效于初始粒子的能量 E 与原子中电子结合能 ϕ 之差。若激发粒子是 X 射线光子，则发射电子称为光电子。初始 X 射线光子和原子中电子之间相互作用称为光电效应。只要壳层中有空位存在，原子就处于不稳定状态并有两个可以使其返回初始状态的过程，其中一个过程涉及原子内电子的重新排列而不产生 X 射线光子的发射，但会导致其它光电子的发射。这个效应就是著名的俄歇效应（Auger，1925a，b），发射的光电子被称为俄歇电子。

第二个过程是外层轨道上的另一个电子跃迁去填充空位而使激发的原子重新回到稳定状态。迁移电子初始态与终了态之间的能量差以 X 射线光子的形式释放出。因为所有发射出去的 X 射线光子都具有正比于原子中电子能态差的能量，所以给定元素的谱线就是该元素的特征。特征 X 射线光子和被激发元素原子序数 Z 之间关系最早由 Moseley 建立。Moseley 定律由下式给出：

$$1/\lambda = K(Z - \sigma)^2 \qquad (9\text{-}1)$$

式中，K 是一个常数，它根据不同的谱系取不同的值；σ 是屏蔽常数，其值比 1 稍小。X 射线光子的波长由下式给出：

$$\lambda\,(\mathrm{nm}) = 1.24/E(\mathrm{keV}) \qquad (9\text{-}2)$$

它与光子的能量 E 成反比。

因为使被激发的原子返回其初始状态，有两个相互竞争的效应，而且其中仅有一种效应可以导致特征 X 射线光子的产生，所以发射的特征 X 射线束的强度将取决于给定原子中两个过程的相对效率。作为一个例子，每个离化原子发射的 K 系辐射量子数，对于给定原子序数来说是一个固定的比例，这个比值被称为荧光产额。荧光产额随原子序数的 4 次方变化，并且对较高的原子序数将趋近于 1。对于非常低的原子序数要小几个数量级。具体来说，比如我们比较一下纯钡（$Z=56$）和纯铝（$Z=13$）得到的强度，所有其它条件都相同，那么纯钡将给出比纯铝大 50 多倍的计数。对给定原子序数来说，L 系荧光产额总是比相应的 K 系荧光产额小，约为后者的 1/3。

9.3.3 选择定则

· p. 627 ·

原子中外层电子跃迁去填充内层的空位可使受激原子返回其初始的基态，作为这种恢复步骤的一部分，X 射线光子从原子发射出去，其能量等于跃迁电子初始态和终了态之间的能量差。每个单一的原子都有一些可以参与跃迁过程的电子，并且因为给定样品的激发过程会涉及上百万个原子，所有可能的恢复过程都会产生，这些恢复过程可以用一套简单的选择定则来确定。这些选择定则考虑了所要研究的波长的大部分。其主要内容是：原子中的每个电子的状态都可以用 4 个量子数所确定。第一个量子数是主量子数 n，它可以取所有整数。n 等于 1 时，能级被称为 K 能级；n 等于 2，为 L 能级，依此类推。l 是角量子数，它可以取（$n-1$）至零之间的所有值。m 是磁量子数，它可以取 +1，0，−1。s 是自旋量子数，可具有 ±1/2 的值。电子的总动量“J”由矢量和（$l+s$）给出。因为在给定原子内不会有两个电子同时具有相同的一套量子数，所以这些量子数就可以构造出一系列的能级，或称壳层。表 9-1 给出前 3 个主壳层的原子结构，第 1 层为 K 壳层，最多有 2 个电子，都在 1s 能级（轨道）上。注意下面文章中的“s”指的是电子运行轨道的形状（s=sharp，尖锐），不是

自旋量子数！因为 J 的值必须是正的，这种情况下唯一允许的值就是 1/2。在第二壳层(L 壳层)有 8 个电子，2 个在 2s 能级，6 个在 2p 能级。这种情况下，对 1s 能级，J 的值为 1/2；对 2p 能级 J 可为 3/2 或 1/2。这就给出了 3 个可能的 L 跃迁能级的组合。这些能级分别叫做 L_I，L_{II} 和 L_{III}。在 M 层，最多有 18 个电子：2 个在 3s 能级，6[1] 个在 3p，10 个在 3d。在 3p 能级 J 又可以为 3/2 或 1/2，在 3d 能级 J 可取 5/2 和 3/2。总数有 9[1] 个 M 跃迁能级是可能的。类似的定则可以用来建造其它的能级 N，O 等。

表 9-1　前 3 个主壳层的原子结构

壳层(电子数)	n	m	l	s	轨道	J
K(2)	1	0	0	±1/2	1s	1/2
L(8)	2	0	0	±1/2	2s	1/2
	2	0	0	±1/2	2p	1/2
	2	−1	1	±1/2	2p	1/2，3/2
	2	−1	1	±1/2	2p	1/2，3/2
M(18)	3	0	0	±1/2	3s	1/2
	3	1	0	±1/2	3p	1/2
	3	−1	1	±1/2	3p	1/2，3/2
	3	+1	1	±1/2	3p	1/2，3/2
	3	0	0	±1/2	3d	1/2
	3	−1	1	±1/2	3d	1/2，3/2
	3	+1	1	±1/2	3d	1/2，3/2
	3	−2	2	±1/2	3d	3/2，5/2
	3	+2	2	±1/2	3d	3/2，5/2

· p. 628 ·

对于正常谱线的产生来说，其选择定则要求主量子数至少要变化 1，角量子数只能变化 1，而 J 量子数必须变化 0 或 1。基于一定数量的能级，就可以构造出一些跃迁线系。例如在 K 系，选择定则表明，由于主量子数可变化 1，只有 L_I 至 K 和 L_{II} 到 K 是允许的。对于 $n=2$，$n=3$，$n=4$，有一等效的跃迁对。图 9-1 给出了在 K 系中观察到的谱线。图的左侧给出了正常谱线。它们分别是来自 L_I/L_{II}，M_I/M_{II} 和 N_I/N_{II} 亚壳层的三对线所组成。虽然大多数观察到的荧光谱线都是正常的，但在 X 射线光谱中也会出现某些谱线，初看起来不符合基本的选择定则。这些线被称为禁止谱线并在图的中部给出。禁止谱线一般是由较外层轨道能级产生的。在这些能级上轨道之间没有明显的能量差别。例如在过渡族元素中，3d 能级只是部分的被充满，并且能量上与 3p 能级相似，可以观察到一个弱的禁止跃迁(β_5)。第三种谱线称为卫星谱线，这是由于双离化而产生的。光电过程中初始电子被击出后，经过很短时间，但不是无限小，空位即被填满。这个时间间隔叫做激发态的寿命。对于低原子序数元素，这个寿命可以增加到这样程度，即有极大的可能性使第一个空位被填满之前就会有第二个电子从原子中被击出，第二个电子的丢失改变了周围亚层中电子的能量并产生另一对 X 射线发射谱线，对应于 α_1/α_2。在 K 系中，最普通的卫星谱线是 α_3/α_4 和 α_5/α_6 线对。这些在图的右侧给出。因为它们都很弱，无论是禁止谱线还是卫星谱线都没有大的分析价值，但他们会在谱的定性解释上引起某种混淆，甚至被错误地解释成来自痕量元素的谱线。

1）原文分别为 8 和 9，与表中数目不符。——译者注

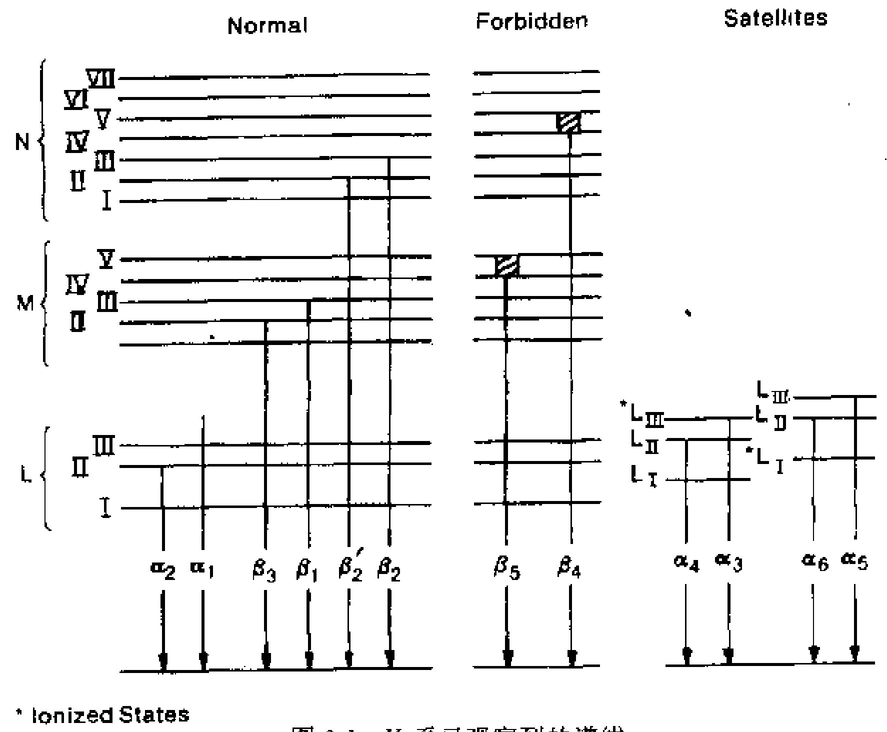


图 9-1　K 系已观察到的谱线

9.3.4　X 射线波长的命名

对所研究的谱线普遍公认的命名系统是由 Siegbahn 在 20 年代提出来的。图 9-2 给出 K,L 和 M 系波长平方根倒数作为原子序数的函数的曲线。如 Moseley 定律[公式(9-1)]所指出的,这样的曲线应该是线性的。图的右侧给出了直接用波长表示的标尺,以便指出这些线系出现的波长范围。

• p. 629 •

实际上,从给定元素发出的谱线数目取决于该元素的原子序数、激发条件和所使用光谱仪的波长范围。一般来说,商品荧光光谱仪其波长范围为 0.03 到 2.0nm(更新的仪器可以使测量范围超过 10nm),并且 3 个主要的 X 射线系 K 系,L 系和 M 系都包括在这个范围内,它们分别对应向 K,L 和 M 能级的跃迁,每个系都由一些线组所组成。最强的线组用 α 表示,次强的用 β 表示,再次强用 γ 表示等等。更高的线系将有更多的线数,对于所有已报道的波长更详细的表读者可参阅 Bearden 的著作(Bearden,1964)。在 X 射荧光光谱技术中大多数分析工作仅用到 K 系或 L 系波长。然而,M 系的波长有时也被用,特别是对于高原子序数的测量。

同步(扫描)波长色散荧光光谱仪和能散荧光光谱仪都非常适合对材料作定性分析,因为特征 X 射线光子的波长和能量与产生特征辐射的元素的原子序数之间存在一个简单关系。这样,测量一种未知材料某一线系的波长和能量,就可以确定被激发的元素的原子序数。特征 X 射线谱固有的简单性使得把原子序数与发射的谱线联系起来的程序相当容易,造成较大误差的机会较少。因为只有 100 个左右元素,并且在常用荧光光谱仪范围内,每种元素平均来说只给出 6 条线左右。如果我们把 X 射线发射谱与紫外发射谱比较,可以看出 X 射线谱是由有限的数量的内层轨道跃迁产生的,X 射线谱线的数量也少一

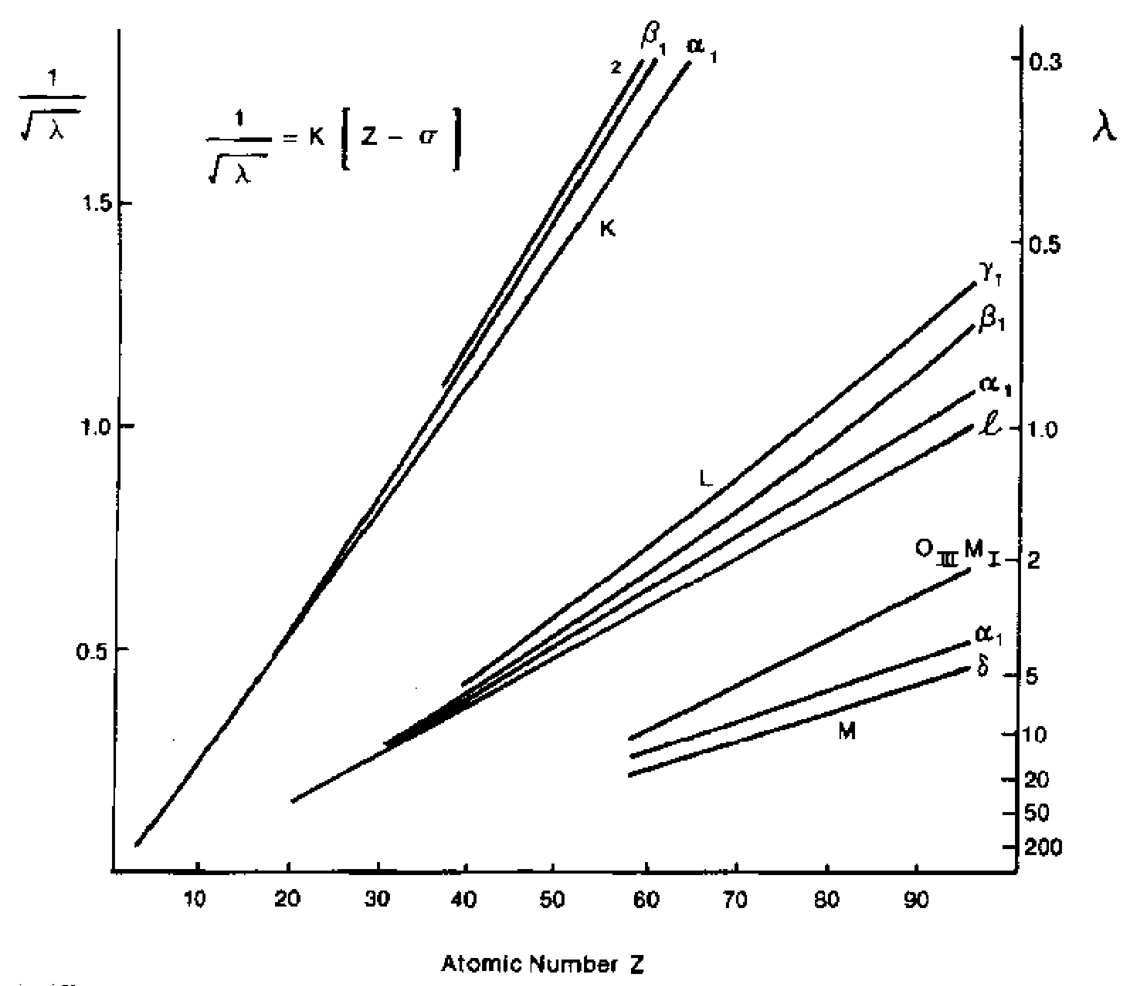


图 9-2 K、L 和 M 系的 Moseley 图

些。而另一方面，紫外光谱是由向空能级跃迁产生的，这种空能级可能很多，将导致 UV（紫外光）发射光谱中谱线的数量很大。对定性分析来说，X 射线发射光谱的其它好处是，因为跃迁是由内层轨道产生的，所以化合作用或价态的影响几乎可以忽略。

• p. 630 •

9.4 X 辐射的性质

9.4.1 X 射线的吸收

当一束强度为 $I_0(\lambda)$ 的 X 射线光子照射到样品上，一部分光子将穿过吸收体，其强度由下列表达式给出

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp(-\mu\rho x)^{1)} \tag{9-3}$$

式中，μ 是吸收体对该波长的质量吸收系数；ρ 是样品的密度；x 是光子穿过样品经过的距离。从(9-3)式可以看出在吸收过程中许多光子（其数量与 I_0-I 成正比）被吸收掉。虽然这一损失的相当大的部分是由于散射，但绝大多数的损失还是由于光电效应。光电吸收发

1) 原文无"－"号。 译者注

生在原子的每一个能级，总的光电吸收由特定壳层内每个单独的吸收的总和来确定。如果吸收体是由多种不同元素组成的，一般情况都是这样的，即总的吸收由组成吸收体的各个元素的质量吸收系数与各个元素的重量百分比乘积的总和来决定。这个乘积被称为总的基体吸收。(9-3)式中所指的质量吸收系数是光电吸收和散射的函数。然而，与散射相比光电吸收的影响通常是很大的，实际上质量吸收系数完全可以等效于光电吸收。作为波长函数的吸收系数曲线包含若干不连续部分，通常称为吸收限，它所在的波长对应于各个亚壳层中电子的结合能。在两个吸收限之间，随着入射 X 射线光子的波长变长而吸收增加。这个特殊效应非常重要，尤其在定量 X 射线光谱学中，因为离开样品的一束特征光子的强度取决于组成样品的不同原子的相对吸收效应。这个效应称为基体效应，并且这也是作为元素浓度函数的特征谱线的强度可能不是直线的原因之一。

• p. 631 •

9.4.2 相干和非相干散射

当 X 射线光子与靶元素的电子相互作用就会产生散射。如果相互作用是弹性的，也就是说，在碰撞过程中没有能量损失，这种散射被称为相干散射(也叫瑞利散射)。因为没有能量改变，所以相干散射的辐射将严格保持与入射束相同的波长。散射光子在碰撞过程中也可能放出其能量的一小部分，特别是光子与束缚的比较松的电子相碰撞时。这种情况，散射被称为非相干散射(也称为康普顿散射)。康普顿散射最好用 X 射线光子的粒子性来解释。这时，一个 X 射线光子与束缚较松的外层电子相碰撞，电子在碰撞后反冲，光子丢掉原来能量的一小部分，伴随着相应的能量损失或波长增加，且方向发生偏转。

9.4.3 干涉与衍射

X 射线衍射是相干散射和干涉两个现象的结合，在任何一点，两个或几个波彼此相遇，被称为干涉。干涉并不意味着一个波列被另一个所阻碍，它描述的是一个波叠加在另一个波上的效应。叠加原理的基本假设是：任何点任何时刻总的位移可由一些独立的波在同一点上产生的各个瞬间位移相加而形成。在某些几何条件下，一些相位完全相同的波长可以彼此相加，而另一些相位完全相反的波长彼此相消。在这样条件下相干散射的光子可以彼此相互干涉而给出衍射极大。

如图 9-3(a)所说明的，晶体点阵是由原子的规则排列而组成，并在整个晶体结构中形成高密度原子层。高原子密度平面也就是具有高电子密度的平面，因为散射发生在冲撞的 X 射线光子和束缚较松的外轨道电子之间，当单色光子束照射到高原子密度层时，将发生散射。为了满足相互干涉的需要，从各个原子，即散射点发出的散射波必须是相位完全相同的。这种情况发生的几何条件如图 9-3(b)所示。这里一系列平行光束入射到一组晶体表面，入射角为 θ，并发生如前所述的散射。当两个干涉波的光程差等于波长的整数倍时，将会彼此增强。这个光程差等于 $2d\sin\theta$，其中 d 是晶面间距，因此增强的完整条件应是

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (9\text{-}4)$$

这里 n 是整数。方程(9-4)是布拉格定律的一个表述。布拉格定律在波长色散光谱学中是很重要的，因为对于一个有固定 $2d$ 的晶体，每一确定的波长将以确定的角度(布拉格角)

被衍射。因此测量衍射角，再知道分析晶体的晶面距 d 就可以决定波长。因为波长和原子序数之间有个简单的关系，由 Moseley 定律(9-1)式给出，我们可以确定发射该波长的元素的原子序数。

• p. 632 •

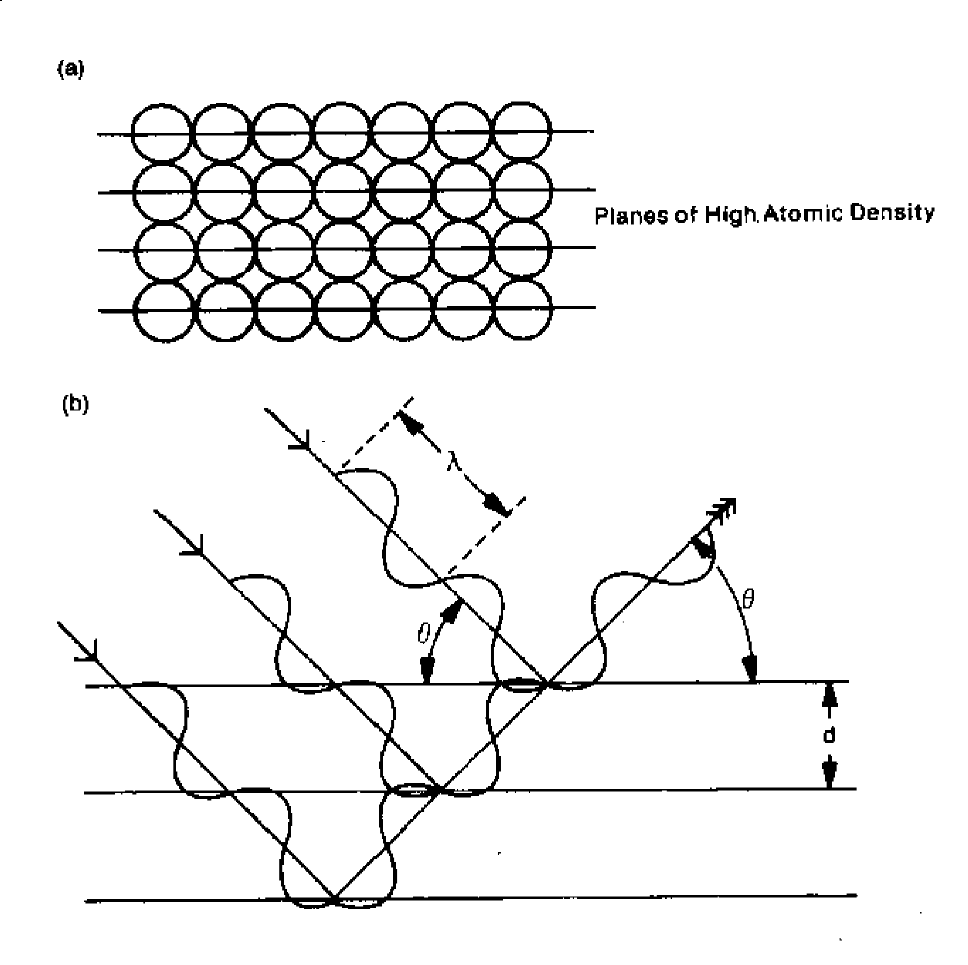


图 9-3　晶体点阵和 X 射线衍射的起因。(a)中给出了理想晶体的结构；(b)为布拉格条件示意图：为了确保散射波同位相，两个波的光程差($2d\cdot\sin\theta$)必须等于波长(λ)的整数倍(n)即：$n\lambda=2d\sin\theta$

9.5　X 射线荧光设备

9.5.1　辐射源

一系列不同类型的源可用来激发特征 X 射线，其中包括电子、X 射线、γ 射线、质子和同步辐射。有时也用韧致辐射源使一被称为次级荧光体的纯元素样品产生特殊的 X 辐射。所有 X 射线光谱学的早期工作都是用电子激发的，这个技术现在仍然非常成功地在电子光学中应用。主要由于必须在高真空下工作带来的不便及热耗散问题，在传统的 X 射线荧光系统中，电子激发没有太多地使用。今天最通用的源是 X 射线光子源。这种源以初级模式用于波长色散及初级能量色散系统中，并以二次荧光模式用于次级靶能散光谱仪中。γ 源一般是放射性同位素，它可以直接或以等效于次级荧光的模式用于能量色散光谱分析中。最方便的波长色散射线光谱仪用的是一种高功率(2－4kW)X 射线韧致辐射

源，根据光谱仪使用的是次级模式还是初级模式能散光谱仪，可使用高功率或低功率(0.5－1.0kW)的初级源。在所有情况中，初级源系统都有一个非常稳定的高压发生器，它能提供40到100kV的电压。发生器出来的电流供给X射线管的灯丝，这灯丝一般是由钨丝绕成的细线圈。加上电流以后会使灯丝加热发光并向所有方向发射电子。这种电子云的一部分被加速到X射线管的阳极，阳极一般是一个铜块，用水冷却，表面镀或熔接一层所要求的阳极材料。碰撞的电子产生X射线，其中有效的部分穿过一个薄的铍窗口到达样品上。

• p. 633 •

为了激发要求的特征谱线，源所施压的电压 V_0 需大大超过所要测定的元素的临界激发电压 V_c，特征谱线测量强度 I，管电流 i，操作电压和临界激发电压之间关系如下：

$$I = Ki(V_0 - V_c)^{1.6} \tag{9-5}$$

式中，i 和 V_0 的乘积代表源的最大输出，单位是kW，V_0/V_c 的最佳值是3－5。这个最佳值不能再高，因为在非常高的操作电压下，入射到X射线管靶上的电子穿透靶子到一定深度时，受激发的原子最多，如再深靶子本身对辐射的吸收相当严重了。

因为最终的目的是要把已知波长或能量的强度值 I 和相应的分析元素的浓度联系起来，很重要的一点就是在短时间(1－2h)内，管电流和管电压必须稳定在优于千分之一，发生器出来的电流供给X射线管的钨灯丝。封闭的X射线管通常有Cr、Rh、W、Ag、Au或Mo阳极，并且能提供包含了连续辐射和特征辐射的强辐射源。它照射到待分析的样品上，将会产生特征辐射。一般说来，大多数较长波长特征谱的激发来自管中较长波长特征谱线，而多数较短波长的激发来自管中连续谱。由靶产生的特征谱与连续谱的相对成分随阳极材料原子序数的减小而增加，为激发某一范围的波长，靶子的最佳选择可能存在某些问题。解决这一问题的一个途径就是使用双靶管，许多类型的这种管已经使用了多年。这种管的最新形式是，在双靶管中第二种材料(低原子序数)被镀在第一种材料(高原子序数)上。在高电压下，电子将穿过具有低原子序数的薄层，并且输出的主要是高原子序数基底阳极的连续谱。在低电压下，电子把它们的能量主要消耗在低原子序数的表面层，最终的输出偏重于长波辐射。Sc/Mo，Cr/Ag和Sc/W的几种组合在这方面都被证明是有用的(Kikkert 和 Hendry，1983)。

• p. 634 •

9.5.2 探测器

X射线探测器是一种能将X射线光子能量转换成电压脉冲的转换器。探测器是通过光致电离过程工作的。电离过程中进入探测器的X射线光子与探测器中活性材料相互作用产生大量电子，由这些电子所产生的电流被电容和电阻转换成电压，这样对应每一个进入的X射线光子都产生一个数字电压脉冲。除了对适合的光子能量应是灵敏的，也就是能应用于一定范围的波长或能量外，理想探测器还应具备的其它两个重要性质，就是正比性和线性。如果每个进入探测器的X射线光子都产生一个电压脉冲，并且电压脉冲的大小正比于光子的能量，我们就说这种探测器是正比的。为使用脉冲高度选择技术，正比性是必要的。脉冲高度选择是用电子仪器来过滤脉冲的方法，它所过滤的是一些电路噪声对应的脉冲而不是被测量的特征谱线所对应的脉冲。这个技术在减少背底水平和消除来自

其它元素重叠谱线的干扰方面是非常有用的工具(Jenkins 和 de Vries,1970)。X 射线光子以某一速率进入探测器,若以同样的速率产生输出脉冲,这种探测器被称为是线性的。若探测器所产生的各种计数率是被用来测量每条待测谱线光子强度,线性是重要的。正比性能和线性性能在某种程度上可由与实际探测器相连的电子装置所控制。因此,说到探测器的特性总是把脉冲处理电路也要包括在内,这也是不言而喻的。

气流正比计数器由一直径 2cm 左右的圆柱形管做成,沿中心轴穿过一根细线(ϕ25 到 50μm)。管内充入惰性气体和猝灭气体的混合物,通常是由 90%氩和 10%甲烷组成。管子外壳接地并在中心线上加上+1800V 的电压。阳极丝接到一个与电容并联的电阻上,形成一个脉冲发生回路。进入探测器的一个 X 射线光子能产生许多离子对,每个离子对由一个电子和一个正氩离子组成。使氩气产生一个离子对所需平均能量 e_i 等于 26.4eV。因此一个能量为 E[1]的光子所产生的离子对数 n 应等于(E/e_i)。电离以后,由于电子向金属丝(阳极)运动而氩离子向接地的管壁运动而使电荷分离。随着电子趋近于阳极金属丝附近的高场强区,它们将被充分地加速使氩原子进一步离化。因此,实际上将有相当大的一个数目 N 个电子到达阳极金属丝。这个效应叫做气体增益或气体倍增,其大小由 M 给出,M 等于 N/n。对于 X 射线荧光光谱仪上使用的气流式正比计数器,M 一般具有 10^5 数量级。假若气体增益系数是常数,那么产生的电压脉冲 V 的大小应与入射 X 射线光子的能量 E 成正比。

• p. 635 •

实际上不是所有由光子能量 E 所引发的脉冲都严格等于 N[2],与产生脉冲电压所联系的过程是个随机过程,并且计数器的分辨本领是与每一个入射 X 射线光子所产生的平均离子对的数量相联系的。这个分辨本领一般是用脉冲振幅分布曲线半高宽来表示。气流计数器的理论分辨本领 R_t 可由下式导出:

$$R_t(\%) = \frac{38.3}{\sqrt{E}} \tag{9-6}$$

然而气流式正比计数器对长波测量是比较理想的,对波长短于 0.15nm 的测量就不太灵敏了。对于这种较短波长的测量通常使用闪烁计数器。闪烁计数器由两部分组成:闪烁体和光倍增器。闪烁体一般是一个大的碘化钠单晶并用铊进行掺杂处理。当 X 射线光子照射到闪烁体上,会产生蓝光光子,其数量与入射 X 射线光子能量有关。这些蓝光光子在光倍增器中与其感光表面相互作用而产生电子,电子的数目由于光倍增器中一系列的二次表面放电而线性增加。由光倍增器产生的电流再转换成电压脉冲,与气流正比计数器一样。因为电子的数量正比于入射 X 射线光子的能量,所以闪烁计数器也是一种正比计数器。由于在 X 射线—蓝光—电子转换过程中效率低,在闪烁计数器中产生一个过程所需平均能量要比气流计数器中等效过程所需的大。由于这个原因,闪烁计数器的分辨本领要比气流式计数器差四倍。

Si(Li)计数器由一个 p 型硅的小圆柱(大约 1cm 直径,3mm 厚)做成。这种硅已经用 Li 作补偿处理以提高其电阻率。一个 Schottky 阻挡层接到硅片的前面形成一个 p-i-n 型

1) 原文为 W。——译者注
2) 原文为 V。——译者注

二极管。为了阻止 Li 离子的活动并降低电子噪声，二极管及其前置放大器被放在液氮温度下。最近有一些使用微型致冷压缩机作这种冷却的报道(Kevex Corp,1987a,b)，但实际应用中仍需把这种计数器整体放在一个指形冷冻器上，这个指形冷冻器又用一个液氮罐来保持冷却。施加一个约 1000V 的反向偏压，硅上大部分残留电荷载流子都被去除，入射 X 射线光子相互作用以产生特定数量的电子空穴对，对被冷却的硅来说，产生一个离子对的平均能量约等于 3.8eV。产生的电荷被偏电压从二极管送到电荷敏感的前置放大器中去。充电回路会把电荷聚集到一个电容上以产生一个输出脉冲，就像在正比计数管里那样。但是因为 Si(Li)探测器没有像气体增益那样的性质，它的增益系数等于 1。

Si(Li)计数器的分辨本领 R 由下式给出，单位是 eV：

· p. 636 ·

$$R = \{(\sigma_{noise})^2 + [2.35(e_i FE)]^2\}^{1/2} \tag{9-7}$$

式中，F 是一个变量，称为 Fano 因子，对于 Si(Li)计数器其值约为 0.12(Walter,1971)。噪声的贡献约为 100eV。当 e_i 使用 3.8 的值，对 Mn Kα(辐射(E=5.895eV)计算得到的分辨本领约为 160eV。

表 9-2 通用 X 射线探测器的特性

探测器类型	使用范围 (nm)	每个离子对平均能量 (eV)	Ca Kα 数据				
			初始	(电子数) 增益	最后	(分辨本领) (eV)	(%)
Si(Li)	0.05—0.08	3.8	2116	1	2×10^3	160	2.0
气流式正比	0.15—5.0	26.4	305	6×10^4	2×10^7	1086	13.5
闪烁	0.02—0.2	350	23	10^6	2×10^7	3638	45.3
晶体光谱仪[a]							
LiF(200)						31	0.39
LiF(220)一级						22	0.27
LiF(220)二级						12	0.15

[a] 光谱仪初级准直器长 10 mm，准直片间距 150μm，次级准直器长 50 mm，间距 120 μm 。

表 9-2 综合了 X 射线荧光光谱仪中通常使用的三种探测器的某些特性，并且比较了这些探测器在晶体光谱仪中使用时的分辨本领。正如以前所指出的，产生的离子对数正比于 X 射线光子的能量，反比于产生一对离子的平均能量。从 Si(Li)计数器到气流计数器到闪烁计数器，产生一个离子对的平均能量每次大约增加一个量级。因为探测器的分辨本领与每个光子产生的电子数量的平方根有关，所以三种探测器的分辨本领大约以 10 的平方根或 3 的倍数变化。表中给出了 CuK_α 时分辨本领的数据。另外一个重要的有实际意义的参数是最后到达阳极的一个 CuK_α 光子产生的有效电子数目，探测器的阴极输出器所产生的电压脉冲大小正比于产生的电流，也就是到达集电极的电子数目。在有内部增益的探测器中，这个电子数目应为初级电子数和探测器增益系数的乘积。在气流式计数器中，这个增益就是气体增益，而在闪烁计数器中为光倍增器增益。我们还可以回忆起来 Si(Li)计数器没有内部增益。Si(Li)计数器每个光子所产生的初始电子数比较高(因此，有高的分辨率)，但相对其它两种探测器来说，最后电子数目比较小。这意味着对来自 Si(Li)计数器的电压脉冲进行通常的附加的放大不能在这里使用，因为这也把探测器本身的噪声加以放大。最后，表中给出了几种探测器各自独立使用时的实际分辨本领，并与一晶体光谱仪进行比较。尽管对 CuKα 辐射来说，Si(Li)计数器的分辨本领要比晶体光谱仪差一些，但随

着要分析的光子能量的增加，各个探测器与晶体光谱仪之间的分辨本领的差别在减小。此外，还要注意气流式计数器和闪烁计数器如不与晶体光谱仪配合使用几乎是不能发挥作用的。

9.5.3 X射线荧光分析中使用的光谱仪类型

• p. 637 •

光谱仪的基本功能就是把来自样品的多色的辐射束分离，以便能够测量各个单独的特征谱线的强度。光谱仪应该有足够的线分辨本领来保证取得这些数据。同时，要保证在背景上有足够大的响应，以便使测量在统计上是有意义的，特别是在分析的浓度下限比较低时这点尤为重要。还需要保证光谱仪在其所覆盖的范围内都能进行测量。因此，在选择一组光谱操作条件时，有4个因素是重要的，即分辨本领，灵敏度，背景基限和波长范围。由于影响因素比较多，这些特性中的某些可能是相互排斥的，例如想改进分辨本领使其恒定，将使峰强绝对值降低。今天可用于X射线荧光技术的设备种类很多，通常把这些设备分为3大类：波长色散荧光光谱仪（顺序式的和同步式的）；能散荧光光谱仪（初级的或次级的）以及特殊光谱仪（包括全反射、同步辐射源和质子激发）。波长色散光谱仪早在50年代就已经有商品推出，现在大约已有15 000台这种设备以商品的形式供使用，并且大约有一半在美国。能散光谱仪约在70年代初开始有了可供使用的商品，今天已有几千台这种仪器在使用。而特殊的荧光光谱仪很少单独使用，一般都是再配一套能散而不是波长色散光谱仪来使用。

波长色散光谱仪是利用单晶的衍射来分离样品发射的特征波长，能散光谱仪用的是光子探测器（一般是锂漂移硅）的正比特性依其能量去分离特征光子。因为波长和能量之间存在一个简单关系，这两种技术提供的都是相同的基本信息。两种方法特性上的主要差别在于他们的相对灵敏度及收集和提供数据的方法。一般来说，波长色散光谱仪比能散光谱仪灵敏约1－2个数量级。然而，能量色散光谱仪却能同时测量一定范围以内的所有元素，而波长色散光谱仪仅能按已经安排的程序逐个测量这些元素。因此，能量色散光谱仪更适合于识别未知元素。无论是波长还是能量色散光谱仪一般使用初级X射线光子源，并在0.5－3kW下操作。这类源有一个缺点，即样品会散射来自源的连续谱，会产生明显的背景基限，这会成为确定低浓度元素含量的一个很严重的限制。一般来说每个元素的测量时间从大约10s－3min，样品重量至少要几毫克的量级，一般的约需几克。在顺利条件下，标准偏差可达千分之几。这是因为X射线光谱技术中的基体效应已经了解得比较清楚，而且相对来说容易克服。其灵敏度也很高，对大多数元素来说，测量下限可低到百万分之几的程度。

• p. 638 •

这些X射线光谱仪在一次所能测量的元素数目及收集数据的速度上也是有差别的。原则上，所有的仪器至少都能测量$Z=9$（氟）以上周期表上所有的元素，最现代化的波长色散光谱仪可以对低到$Z=6$（碳）作一些有用的测量，多数系统都配备多样品处理装置并用一微型计算机操作自动进行。典型的荧光光谱系统可以在具有千分之几的精确度的同时，灵敏度也可低到ppm限度。单道波长色散光谱仪一般用于包括铁或非铁合金、油、渣块、矿粉等很广范围的产品进行常规的和非常规的分析。这些系统适应性是很强的，但相

对多道光谱仪来说，速度稍微慢些。多道波长色散光谱仪几乎专门用于常规的，高生产率的分析，其中快速精确分析是最大的要求而适应性不是太重要的。能量色散光谱仪在同时给出所有元素的信息上有很大的优越性。与波长色散光谱仪相比分辨本领稍差一些。但是能量色散光谱仪显示元素的存在与否方面的能力使其在一般查找某些元素上是理想的手段。在合金分类、法庭作证以及为增补 X 射线粉末衍射数据而提供元素数据时这仪器都特别有效。

尽管各种类型的特殊 X 射线光谱仪一般来说不是供普通用户使用的，但它们在某些特殊的应用领域可以起到很大的作用。属于特殊光谱仪范围的有：全反射光谱仪(TRXRF)，同步辐射源光谱仪(SSXRF)及质子诱发 X 射线发射光谱(PIXE)。这三种特殊系统中的每一个一般都具备两个特点：高灵敏度并能对极低浓度的和(或)小的样品进行分析。TRXRF 系统利用了如下现象：在非常低的掠射角下，在薄样品中，初级 X 射线光子几乎全被吸收，而且一般由样品架散射产生的高背景在这里不存在。高强度同步辐射束的最新进展使人们产生把它用于 X 射线荧光分析上的兴趣。在同步辐射束中可利用的高强度为在探测器和样品之间使用非常窄通带的单色器提供了可能。这样就可以给出准确的选择激发。这种选择性克服了经典 EDS 方法的主要缺点之一，并可以得到非常好的检测限。质子诱发 X 射线发射系统区别于传统的能量色散光谱仪的地方在于用质子源代替了光子源。质子源一般的是一个 Van de Graf 发生器或一个回旋加速器，能给出能量范围约在 2－3MeV 的质子。除了具有比普通光子源更高的强度外，质子激发系统产生相对来说更低的背景。此外，特征 X 射线产生的截面相当大并有很高的激发效率。

· p. 639 ·

任何 X 射线光谱仪系统中都存在的一个问题就是，绝对灵敏度(即每百分之一待测元素实测的计数率 c/s)随着向低原子序数范围趋近而显著降低。这主要有三个原因：随着原子序数降低荧光产额下降，来自韧致辐射源的有用的长波 X 射线光子的绝对数量随波长增加而降低，最后，随被测谱线波长增加吸收效应一般来说变得更严重，这些问题中的前两个为 X 射线激发过程所固有，也受到普通 X 射线管基本设计所局限。然而，第三个因素主要取决于仪器设计，特别取决于探测器的特性、波长色散光谱仪中使用探测器一般是气流式正比探测器，这种探测器中使用了非常薄的、穿透性好的窗口。在能量色散系统中使用的探测器一般是 Si(Li)二极管。这种探测器其前表面有一电接触层，一般是 0.02μm 厚的一层金，接着是 0.1μm 厚的硅的截止层，这两层所引起的吸收问题对低能 X 射线光子来说变得最重要了，因为光子在截止层中有很高的机率被吸收。在 Si(Li)计数器中最大的吸收源或许是由于薄的铍窗口造成的，这种铍窗口是液氮低温箱的一部分。这些因素联合起来造成的普通能量色散系统的灵敏度对硫($Z=16$)到钠($Z=11$)的 K 系谱线来说，几乎降低一个数量级。气流计数器等同的量约为 2 倍。直到最近，用一般的能散光谱仪实际可以检测的最低原子序数的元素还是镁($Z=12$)。现在 Si(Li)计数器超薄窗口上的新进展(例如，Kevex Corp，1987a，b)使可以测量的最低原子序数下降到 $Z=8$(氧)。与此相比较，通常的波长色散光谱仪最低的原子序数限是 $Z=9$(氟)。用特殊的晶体这个下限可以再延伸到铍($Z=4$)。

在设计和制造任何类型光谱仪时，总要在强度和分辨本领上作些妥协。分辨本领被定义为光谱仪分离谱线的能力，在平板晶体波长色散系统中这个分辨本领取决于分析晶体

的角色射和准直器所能达到的发散度(Jenkins,1974)。在能量色散系统中,分辨本领取决于探测器及其放大器。对能量色散系统来说,分辨本领为150到200eV。与此相比,波长色散系统一般处于10到100eV范围内。在这方面,波长色散光谱仪的一个优点就是分辨本领/强度的测量选择更容易控制。在二次荧光系统的情况,可以对被测量的谱作某些局部改善。如在初始光束中或在次级荧光光束中加滤片,这可以增加其适应性。

• p. 640 •

9.5.3.1 波长色散系统

波长色散光谱仪可以是一个单道设备,即使用一个晶体和一个探测器按顺序测量一系列波长;或者是一个多道光谱仪,用几个晶体探测器组合同时测量多个元素。这两种基本类型中,单道顺序测量系统是最普通的,一般的单道光谱系统由X射线管、样品架、初级准直器、分析晶体和一个串联探测器所组成。对于较长波长的测量,气流式计数器比较理想,而对短波长来说闪烁计数器最好,这些元件的几何布局如图9-4所示。

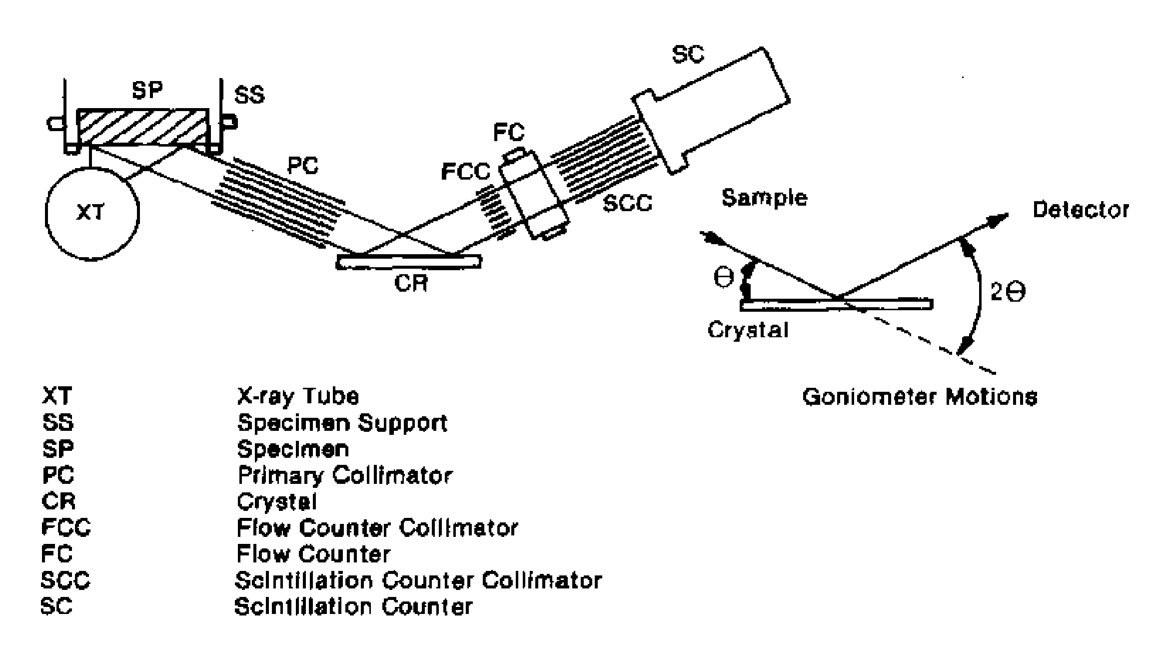


图9 4 波长色散光谱仪的几何布局

来自样品的一部分特征荧光辐射穿过准直器或狭缝到达分析晶体表面,在这上面各个波长按照布拉格定律衍射到探测器里,用一个测角台来保持晶体和探测器之间所要求的 θ-2θ 关系。这种类型的光谱仪中,一般要配备六个左右不同的分析晶体及两个不同的准直器,这样能使操作者对散射条件有一个宽范围的选择。一般来说,晶体的 $2d$ 间距越小,谱线分离得越好,但所能覆盖的波长范围越小。因为波长色散光谱仪上最大可达到的 θ 角度一般是73°左右,由具有 $2d$ 间距的晶体所能衍射的最大波长约等于 $1.9d$。该光谱仪的分离能力取决于准直器所允许的发散(作为一级近似,它决定了衍射线的宽度)和晶体的角色散(Jenkins,1974)。由于机械加工的限制不可能仅靠选择准直器的发散度来大范围选择线型,实际上,光谱仪的分辨本领是由分析晶体的角色散来确定的。这种角色散对衍射线线型的宽度也有某些影响。间距为 $2d$ 的晶体角色散 $d\theta/d\lambda$ 由下式给出:

• p. 641 •

$$d\theta/d\lambda = n/(2d\cos\theta) \quad (9\text{-}8)$$

从公式(9-8)可以看出，当 $2d$ 间距小，角色散大。就光谱仪测量范围而言，这是不幸的，因为 $2d$ 值小意味着可覆盖的波长范围也小，因此，像分辨本领和峰强之间关系一样，高色散的获得只能是在缩减特定晶体覆盖的波长范围情况下得到的。为了克服这个问题，最好在覆盖着许多待分析的元素的范围内使用几个分析晶体。现在有许多不同的分析晶体可供使用，每种都有它自己的特殊性能。但一般有三四个晶体足够满足大多数应用的需要。表 9-3 给出了普通使用的一些晶体的简表。

表 9-3 波长色散光谱仪中所用分析晶体，有关分析晶体的综合材料见 Bertin(1975)

晶体	晶面	$2d$(nm)	原子序数范围	
			K 线系	L 线系
氟化锂	(220)	0.2848	>Ti(22)	>La(57)
氟化锂	(200)	0.4028	>K (19)	>Cd(48)
季戊四醇	(002)	0.8742	Al(13)—K(19)	—
铊酸邻苯二甲酸酯	(001)	2.64	F(9)　Na(11)	—
层状合成显微结构		5.0—12.0	Be(4)—F(9)	·

通用的光谱仪设计所覆盖的最大波长约为 2.0nm，现在最新进展已使波长范围大大超过这个值。传统上，波长色散光谱仪都是用一些大单晶作衍射装置，原子的三维点阵取向和安装应使布拉格平面形成对应于所要测的波长的 $2d$ 原子晶面间距。对较长(>0.8nm)的波长范围，晶体的选择有困难，主要因为没有太多晶体可供在这个范围内使用。最常使用的晶体或许就是 TAP，即铊酸邻苯二甲酸酯($2d=2.63$nm)，它可以测到锰、钠、氟和氧的 K 系谱线。在过去的一些年里已经找到另外一些单晶作为衍射装置，其中包括使用具有大 $2d$ 间距的复杂有机材料及特殊反射体、金属二硫化物、有机夹层络合物，如石墨、二硫化钼、云母和粘土等。使用晶面间距在 8.0 到 12.0nm 的肥皂膜使长波测量取得不大不小的成功(Henke，1965)。这些层状(多层)结构由一些平面所组成，这些平面又是由被有机酸链分隔的重金属阳离子所组成。它们作为衍射装置实用性的基础是重金属位置和较低密度的有机材料之间周期性的电子浓度差异。十八碳烷铅就是这样的膜，它具有约 10.0nm 的 $2d$ 间距，已被用作碳和氧的分析。不幸的是，这种衍射介质对于氟、钠和较高原子序数的元素缺乏足够的角色散或反射本领。除了晶体和多层膜外，第三种替代物最近已可供使用，这就是层状合成微结构 LSM。把一层层原子或分子镀到一个合适的平滑基片上，就构成了 LSM。用这样的方法，可以选择每层的 $2d$ 间距和成分以得到最佳的衍射特性，这样，在一定程度上，可以按照某种特殊的应用来设计和制作衍射装置以达到最佳的性能(Barbee，1985)。一般来说，实验数据表明，在被测定的元素范围内与 TAP 相比，峰的强度提高的 4 到 6 倍(Nicolosi 等，1985)。

· p. 642 ·

波长色散光谱仪的输出既可以是模拟的也可以是数字的。对于定性工作来说，传统上多用模拟输出，而从探测器放大器中输出的数字信号通过一个被称为数率计的 d/a 转换器送到一个 x/t 记录器上，这个记录器与测角仪扫描速度同步联接。就这样，记录器借助于强度(2θ)图，记录了强度/时间图。一般来说，对定量工作应用数字计数更方便，用一个计时器和定标器的组合可以把 10s 时间间隔内的脉冲累集起来，然后以计数或计数率形

式给出。在更现代的光谱仪中，使用步进扫描，也可以用定标器/计时器代替速率计。用这种方法，定标器的内容在 x/t 记录器的 x 轴上以电平形式给出。先使定标器/计时器复原，并开始在选择的时间间隔内计数。在这个时间结束时，计时器会送一个停止脉冲给定标器，这时它就固定一个计数，并等于计数率和计数时间的乘积。然后，定标器显示的内容复原，测角仪移到下一个位置并且重复整个循环。一般来说，这个过程是在一个微处理器或一微型计算机控制下完成的。

定性分析习惯上靠以固定的角速度同步地扫描的测角仪来进行。然而，大多数扫描光谱仪用贯序的角度/强度数据收集模式，收集数据很慢，这不仅因为数据的记录必须是逐个的，还因为为了覆盖整个元素范围，必须以不同的条件，作一系列的扫描。此外，在晶体色散系统中，原子序数作为角度平方根倒数的函数而变化，所以以固定速度扫描稍为不方便。在实际上，这意味着在低原子序数区，要浪费很多扫描时间，因为扫描的角范围内不包含特征谱线的数据。虽然某些独特的设计会减少一些数据获取的时间(例如，Jenkins 等，1985)，仍是波长色散光谱仪的一个很大的局限性。数据的解涉及被测谱图中每条谱线的确定，然而因为原子序数和布拉格角之间的关系较复杂，在实际应用中，为了进行诠释，对不同的特殊分析晶体要用许多图表把波长和原子序数与衍射角联系起来(如，White 和 Johnson，1970)。某些自动化的波长色散光谱仪为用户提供一套软件程序以便解释和标定峰位(如，Garbauskas 和 Goehner，1983)。

• p. 643 •

9.5.3.2 能散光谱仪

能散光谱仪由激发源和光谱仪/探测系统组成。光谱仪探测器一般是 Si(Li)计数器，这是具有高本征分辨本领的正比计数器。多道分析器用来收集、积累和显示已分辨的脉冲。尽管类似的性质在配有波长色散系统也能找到，但选择最佳条件的方法非常不同。因为能散系统的分辨本领直接等于探测器的分辨本领，这个特性是最重要的。能散光谱仪的输出一般显示在荧光屏上，操作者可以动态地显示各个道所记录的能量谱，并且可以使具有特殊兴趣的某一部分谱放大，还可以遮掩某些谱，扣除背底等等。一般来说，可用某些微型计算机进行谱分离、峰的判定、定量分析或其它有用的处理。

尽管 Si(Li)计数器是能散 X 射线光谱仪中最常使用的探测器，但它肯定不是唯一的。作为一个例子，锗的较高的吸收能力使其成为测量高能谱的另一种选择。碲化镉 CdTe 和二碘化汞 HgI_2 都显示了可作为能在室温下令人满意地使用的探测器的某些前景。例如，一种基于 HgI_2 的能散光谱仪，其中探测器和场发射晶体管(FET)用 Peltier 冷却器进行冷却，已经被用于扫描电镜，并且对 Mn Kα(5.9keV)已获得 225eV(FWHM，半高宽)，对 MgKα(1.25keV)195eV 的分辨本领(Iwanczyk 等，1986)。

所有早期的能散光谱仪都是在一种初级模式下操作，并且仅由激发源，一般的是配合紧凑的低能端窗口 X 射线管和探测系统组成。原则上，这种初级的激发系统提供了使用相对来说不太昂贵设备进行光谱分析的可能性，并且具备优于波长色散系统的两个显著优点。第一它能同时收集和显示来自样品的全发射谱，以非常快的速度记录和显示数据；第二简化了机械操作，因为几乎完全不需要移动设备上的各种机械零件。然而实际上，这就限制了光谱仪所能处理的最大计数率，因而在 70 年代中导致二次激发模式的发展。在

二次激发模式中，一个仔细选择的元素标样与吸收滤片一起被插在初始源和样品之间，这样使可以选择能量范围合适的次级光子入射到样品上，可以使某一部分能量范围选择激发，因此提高进入探测器的有用光子与不需要的光子比例。尽管这种配置没完全消除初级系统的计数率和分辨本领的局限性，但肯定会降低。

9.5.3.3 全反射光谱仪(TRXRF)

• p. 644 •

限制小样品获得好的检出限的重要问题之一就是由样品衬底支持材料散射造成的高背底。用初级光束全反射的方法克服这个困难早在1971年就提出来了(Yoneda 和 Horiuchi，1971)。直到70年末，一直没有合适的设备可供使用，阻碍了这一方法的进展(Knoth 和 Schwenke，1978；Schwenke 和 Knoth，1982)。主要由于 Schwenke 及其合作者的工作，现在已经有了好的样品制备及显示方法，使 TRXRF 成为痕量分析的有用技术(Michaelis 等，1984)。如图9-5所示 TRXRF 方法基本上是一种能量色散技术，在这种技术中 Si(Li)计数器紧挨着样品(距离约5mm)并且就在样品的上方。初级辐射以几秒的掠射角进入样品。样品本身一般以薄膜形式出现在晶片的光学平面上。在 Michaelis 描述的仪器中使用了一系列反射器帮助降低背景。这里来自封闭的X射线管中的辐射束通过一个固定光阑射到一对距离非常近的反射器上。散射光再穿过第二光阑以非常低的掠射角打到样品上。由于初级辐射以稍小于临界角的角度入射，所以这辐射几乎不进入衬底介质，使来自衬底的散射和荧光被降低到最低限。由于背底这样低，皮克(10^{-12})的量就能被测出或获得十分之几 ppb 的范围的浓度而勿需再进行浓缩(Aiginger 和 Wobrauschek，1985)。

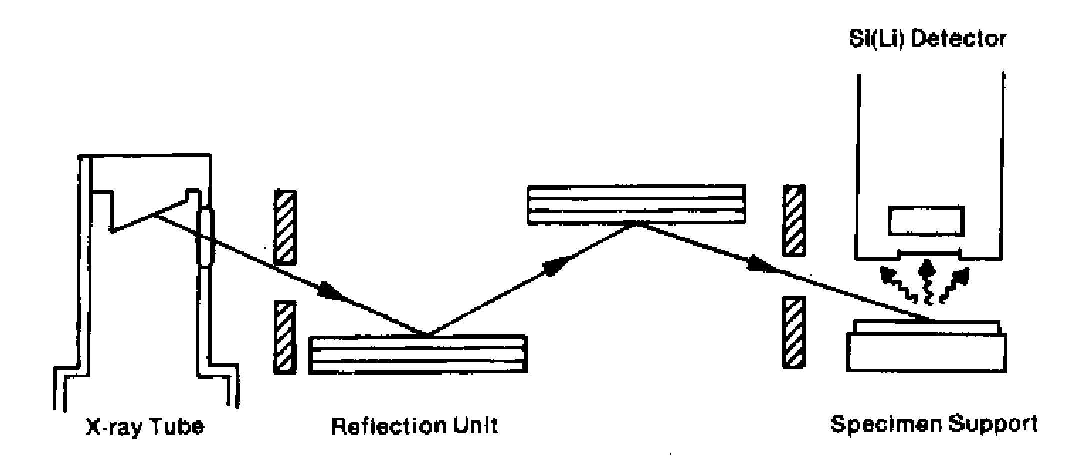


图9-5 全反射X射线光谱仪——TRXRF

TRXRF 技术获得较大的应用的一个领域是天然水的检测(West 和 Nurenberg，1988)。例如，雨水、河水和海水中过渡族金属的浓度水平一般都很低，以至用标准的X射线荧光技术都无法估计，除非事先浓缩。使用 TRXRF 技术，浓度限可达到低于 $10\mu gl^{-1}$。虽然 TRXRF 方法多应于均匀的液体样品，这时液体被蒸发到光学平面上，但是在固体(包括微粒、沉积物、空气灰尘和矿物)检测中该方法的应用也获得了成功。这时，样品先用浓硝酸溶化，加入一种内标物质后用超纯水稀释到一个标准体积。其中未溶解的物质依然存在，在取样之前用超声处理可以使其完全溶解。除了具有样品制备简单和能处理毫克量

级的物质等优点外，TRXRF 方法在定量方面应用也相对比较简单。因为样品仅有几微米厚，一般不必考虑用原样品时通常都要考虑的基体效应。唯一需要的标准样品是为了对待测元素建立该光谱仪的灵敏度，单位是每百分之一浓度时的计数率 c/s。标样一般是在样品制备过程中加到待分析样品中去的。

· p. 645 ·

9.5.3.4 同步辐射源 X 射线荧光(SSXRF)

强的线性偏振同步辐射束(Sparks，1980)的实用性促使 X 射线荧光(如，Gilfrich 等，1983)和 X 射线衍射(如，Parrish 等，1986)领域内的科学工作者去探索把这种源作为一种更方便的激发介质。同步辐射加速器中，带有几十亿(10^9)电子伏特(一般是 3GeV)量级动能的电子在两个强磁极(约 10^4 高斯)之间的高真空管内作旋转运动，垂直场使电子在水平方向加速，引起同步辐射的发射。这样的同步辐射可以认为是磁韧致辐射，以区别于电子被原子中的电子所减速产生的韧致辐射。在荧光和衍射两种情况中都发现，如果辐射源的强度非常强，以致可在样品和源之间使用一高级单色器，则就可形成一个波长(能量)可变的并且高度单色化的源。使用 SSXRF，可用一系列不同的激发模式，其中包括用连续谱直接激发，用吸收体改善了的连续谱激发，用晶体单色化了的连续谱激发，用镜面散射后的源辐射激发及反射和透射模式的激发。

同步辐射束的强度比普通韧致辐射源的 X 射线管的强度要大 4—5 个量级，加上其能量的可变性及同步辐射加速器环平面上的偏振性，可以在小的范围内获得非常快的全分析。因为同步辐射束具有如此高的强度和小的发散，以致可以把它作为具有高空间分辨本领(约 10μm)的显微镜来使用。用这样的配置，可以得到约 10^{-14}μg 的绝对检验限(Petersen 等，1986)。同步辐射源 X 射线荧光也已与 TRXRF 联合使用。用这样的配置分析在反射物上干燥了的水溶液可以得到非常高的信号/背底比，同时具有<1ppb 或 1pg 的检出限。另一个优点是由于同步辐射是高度偏振的，因此只要把探测器放在与入射束成 90°角的光路上并在偏振平面内，来自散射的背底可以大大降低。SSXRF 技术的缺点是源强度随时间而降低，但是这是可以克服的，只要在源合乎标准期间作分析测量或连续监控初级束。此外，问题还可能出现在由高度有序样品产生的衍射峰。

· p. 646 ·

Giauque 等人描述了一些实验(Giauque 等，1986)，使用 Stanford Synchrotron Radiation Laboratory 的设备，试图确定在最佳激发条件下，能够得到什么样的最低检测下限(MDL)。用的是涂在拉紧的聚四氟乙烯样品架上的薄膜标样，发现在几百秒量级的计数时间内，对包括 Ca，Ti，V，Mn，Fe，Cu，Zn，Rb，Ge，Sn 和 Pb 在内的元素范围内，可以获得 ppb 量级的最低检测下限(MDL)。最佳激发能量约为所考虑吸收边能量的 1.25 倍。如用固定激发能量 18keV，平均 MDL 约为 100ppb。

9.5.3.5 质子激发 X 射线荧光(PIXE)

尽管质子作为激发特征辐射这一潜在辐射源早在 60 年代已被确认，但只是在最近的几年内，这项技术才显示出它的优点(Garten，1984)。PIXE 方法用的是一束初始能量在 1—4MeV范围的快离子(质子)束。除了加速器外，系统还包括一个能量确定的磁偏转场、

沿激发束管有一个磁的或静电透镜，一个放置样品的高真空靶室和一个能散探测器加分析器。相对其它源来说，PIXE 方法的最大优点是它仅产生少量背底，因此它可以用来分析非常低的浓度限和分析非常少量的样品。例如，在艺术和考古学的特殊应用上，对常规 X 射线荧光和 PIXE 方法的应用进行了比较，它们都为博物馆科学家和考古学家提供了一种优秀的非破坏的检测手段。在对古代陶器中存在的 22 种元素进行分析时，把 PIXE 方法与许多其它光谱技术进行了比较(Bird 等，1986)。PIXE 的高灵敏度在司法鉴定学及药物学领域也有很多用途(Cesareo，1982)。这些应用包括人体体液与正常病理组织中痕量元素实验室(体外)分析，甲状腺中碘，骨骼中的铅以及肾中的镉的自然条件下(体内)分析。还用 PIXE 研究了肝癌病人血清中的痕量元素。发现其铜/锌比较正常人略显增高(Lin 等，1985)。血清中铜/锌比在诊断或预测肝癌上可能是有用的。

9.6 X 射线荧光的准确度

9.6.1 计数统计误差

• p. 647 •

X 射线的发生是一个可用高斯分布描述的随机过程。因为所记录的光子数几乎总是非常大的，一般都是百万而不是几百量级。高斯分布的性质可用来预测给定计数测量的可几误差。与 N 的测量值相联系的还有一个随机误差 $\sigma(N)$，其值等于 $\sqrt{N}$。例如，得到的记数为 10^6，标准偏差应为 $1/\sqrt{10^6}=10^{-3}$[1] 即 0.1%。在波长色散 X 射线光谱仪中被测量的参数一般是计数率 R。基于上面已经叙述的，给定数据的随机误差的值应表示为

$$\sigma(\%) = 100/\sqrt{N} = 100/\sqrt{Rt} \tag{9-9}$$

在把计数误差(或确切地说，任何与强度有关的误差)与浓度表示的误差估计联系起来一定要小心。假设用每 1%浓度的 c/s 表示的光谱仪灵敏度是线性的，计数误差就可以直接与浓度误差相联系。然而，光谱仪的灵敏度在测量响应范围内是变化的，给出的相对计数误差可能比用浓度表示的误差大得多。

在许多分析情况中，峰位于很强的背底之上，这就给计数统计误差增加了更多的复杂性。在使用扫描波长色散光谱仪时，峰和背底是分别测量的，而在能散光谱仪或多道波长色散光谱仪时，全部实验只选用单一的计数时间，这样所有的峰和所有的背底都是在相同的时间间隔内计数的。为了估计贯序式波长色散光谱仪情况下净计数误差，必须考虑峰计数率 R_p 和背底计数率 R_b 的净响应的计数误差，因为要分析的元素只与 (R_p-R_b) 有关。方程(9-9)必须扩展以便包括背底计数率项

$$\sigma(R_p - R_b) = \frac{100}{\sqrt{t}} \cdot \frac{1}{\sqrt{R_p} - \sqrt{R_b}} \tag{9-10}$$

方程(9-10)的条件之一就是总计数时间“t”必须在峰计数所用时间 t_p 和背底计数所用时间 t_b 之间正确地分配

$$t_p/t_b = \sqrt{(R_p/R_b)} \tag{9-11}$$

---

1) 原文为 $\sqrt{10^6}=10^3$。——译者注

方程(9-10)有几点值得注意。首先，在多数分析中计数时间是有限的，当($\sqrt{R_p}-\sqrt{R_b}$)最大时，净计数误差最小，因此这个表示式在确定仪器可变量时可作为品质因素(Jenkins 和 de Vries，1970)。第二点，应注意到随着 R_b 相对 R_p 变小，方程(9-10)趋近于方程(9-9)。换句话说，随着背底相对于峰变得不那么重要，它对净计数误差影响也变小。在峰对背底比值超过 10∶1 的时候，一般认为背底可以完全被忽略。应注意的第三点是随 R_b 接近 R_p，计数误差变成无穷大，这将是确定能检测到的最低浓度限的最大影响因素。

• p. 648 •

在能散光谱仪情况中，峰和背底同时被记录，峰和背底时间划分的问题也不会出现。然而，必须作出选择，决定完全记录的光谱的哪部分应被用于峰和背底的测量。联合净计数误差 σ_{net} 由下式给出：

$$\sigma_{net}=\sqrt{P+B(1+n_p/n_b)} \tag{9-12}$$

如果其中每个背底通道的计数次数选为峰通道总数的一半[1)]，方程(9-12)简化为 $\sigma_{net}=\sqrt{(P+2B)}$ 或表示为相对峰计数的百分比

$$\sigma_{net}=\frac{100\sqrt{P+2B}}{P} \tag{9-13}$$

9.6.2 基体效应

在把谱线净强度转换成待分析的浓度时，需要对其吸收效应和(或)增强效应进行修正。吸收效应包括初级的和次级吸收，而增强效应包括直接增强加上第三元素效应。直接增强涉及待分析元素和一个增强元素，而第三元素效应还要涉及待分析元素和增强元素以外的一些元素，初级吸收的发生是由于样品基体的所有原子都将吸收初级光源的光子。由于组成样品的原子对这些初级光子的争夺，用于激发待分析元素的这些光子的强度/波长分布可能被其它基体元素所修改。次级吸收指的是样品基体对待分析的特征辐射所吸收。当特征辐射在样品中产生并从样品中出来，它将被所有基体元素所吸收，总量与这些元素的质量吸收系数有关，质量吸收系数是一个参数，它决定了某种元素对特征 X 射线波长吸收的大小。样品的全吸收包括初级吸收和次级吸收。元素 i 对于待分析的波长 λ_j 的全吸收由下列关系给出：

$$\alpha_i=\mu_i(\lambda)+A[\mu_i(\lambda_j)] \tag{9-14}$$

因子 A 是几何常数，等于光谱仪入射角和出射角正弦之比，X 射线入射到样品中和从样品中出射可能有不同的途径，这个因子需要修改。方程中含有 λ 的项指的是对初级辐射的吸收。因为大多数普通 X 射线光谱仪用的是韧致辐射源，实际上 λ 这个量个波长范围，在简单计算中，可以用一个单一的等效的波长值来代替(Stephenson，1971)。这个等效波长定义为与全部连续谱有同样激发特性的单一波长。

• p. 649 •

还有许多途径能使待测元素激发并被增强。图 9-6 给出了这些途径的示意图，其中图 9-6 a 给出初级连续谱 P_1 直接激发待分析元素 i。也可能存在来自源的特征谱线(在图 9-6

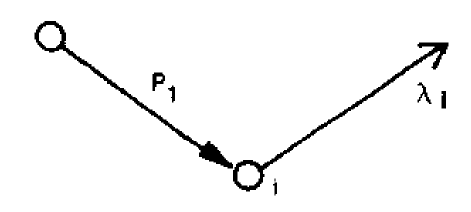
---

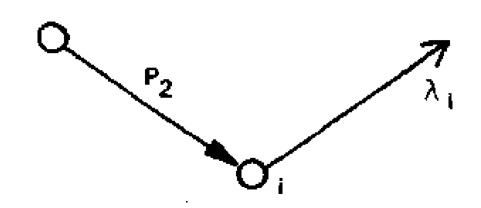
1) 应为 $n_p=n_b$。——译者注

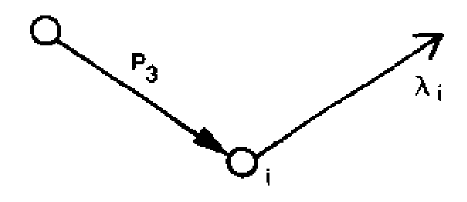
(b)中由 P_2 表示)对待分析元素的激发。来自源的连续辐射和特征辐射均可能由于康普顿散射而稍有改变，由这种改变了的辐射的激发在图 9-6(c)中由 P_3 表示。当一种非待分析的基体元素 A 发射出一个特征谱线，其能量刚好超过待分析元素的吸收限，这意味着这种非待分析元素可以激发待分析元素，在初始级连续谱所产生的激发之外又产生另外的特征光子。这将使来自待分析元素的信号增加或增强。第三元素效应也在图中给出。这里第三元素 B 也被源所激发。不仅 B 可以直接增强 i，而且它可以增强 A，也就增强了 A 对 i 的增强效应，最后这个效应被称之为第三元素效应，表 9-4 给出了对铬/铁/镍系所发表的某些数据(Shiraiwa 和 Fujino，1967)，从表中数据可以看出各种激发途径的相对重要性。把这些数据和图 9-6 联系起来，i 是元素铬，铁是增强剂 A，而镍是第三种元素 B。

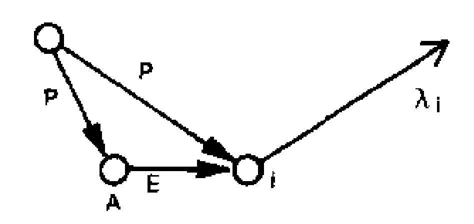
表 9-4 Cr/Fe/Ni 系中初级激发、增强效应和第三元素效应的相对重要性(Shiraiwa 和 Fujino，1967)

		采用 Cr Kα 辐射时计数百分比(按 Ni：Fe：Cr 给出的元素成分)		
	Route	25：25：50	10：40：50	40：10：50
初级	P	87.5	87.2	87.6
次级	E1	6.7	10.6	2.6
	E2	5.3	2.0	9.4
第三元素	T	0.5	0.2	0.4









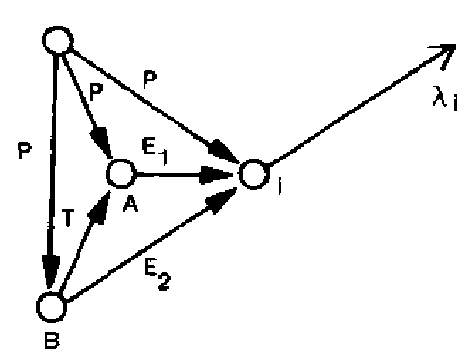


图 9-6 可以激发待分析特征辐射的各种途径

所给这些数据是分别对应三种不同合金成分，即 25/25/50，10/40/50 和 40/10/50 给

式中，K 在 0.005－0.05 之间变化(Jenkins，1988)。如浓度水平 $C=25\%$时，σ 的预期值在 0.025%－0.25%之间。K 值取 0.005 被认为是非常高质量的分析，而取 0.05 是比较差的。在通常的实验室条件下实际得到的 K 值取决于许多因素，但是对于认真负责的测量可以得到 0.02－0.03 左右的 K 值。

表 9-6 列出了 X 射线荧光分析中遇到的四种主要随机的和系统的误差，第一类包括待分析的样品的选择和制备。这两个阶段主要涉及把真正制备好了的样品提供给光谱仪之前的一些事，主要是取样和样品制备。在实际样品上取样工作很少为光谱分析工作者所控制，一般不得不假设装有待分析材料的容器事实上装着代表性的样品。由表可以看出，除了相当大的随机误差外，不充分的样品制备及残余的样品不均匀性可导致非常大的系统误差。对于精确分析，这些误差必须用合适的样品制备方法来减小。第二类包括由以前所讨论过的 X 射线源所产生的误差，倘若不存在瞬间高频，采用正比计数技术可以降低源所产生的误差。第三类涉及实际计数过程，这些误差可能是随机的也可能是系统的。由探测器寂静时间而造成的系统误差可以由电子寂静时间校正电路或用某些数学近似加以修正。第四类包括由元素间相互作用而产生的所有误差。上面列出的每种效应都可能给出大的系统误差，这些误差必须用标定和修正图的方法加以控制。

表 9-6　X 射线荧光分析中的各种误差来源

误差来源	随机误差(%)	系统误差(%)
1 样品准备	0－1	0－5
样品均匀性	－	0－50
2 激发源	0.05－0.2	0.05　0.5
谱仪	0.05－0.1	0.05－0.1
3 计数统计	与时间有关	
寂静时间	－	0－25
4 初级吸收	－	0－50
次级吸收		0－25
增强		0　15

力的是已绘制出用于一般目的的标定图，可用于覆盖较宽浓度范围的各种基体类型。Sherman(Sherman，1955)指出，借助独立确定的基本参数、可以表示强度与浓度关系。不幸的是，基本类型法需要相当程度的计算，而直到70年初还没有可供使用的合适的计算设备。60年代早期，价格合适的计算设备是有限的，为了满足基体效应修正中的某种程度的快速数学修正的需要，发展了大量所谓经验修正技术，它们仅需很少的计算，这样用当时能够得到的计算机就可以应付了。

原则上，经验修正方法可以描述为用干扰元素谱线的强度和一个常数因子的乘积作为修正项，来对待分析元素的强度进行干扰元素影响的修正(Beattie 和 Brissey，1954)。这个常数现在一般称为影响系数，因为假定它代表干扰元素对待元素的影响。普通使用的影响系数法可以用干扰元素的强度或浓度作为修正项。这些方法分别叫做强度修正法和浓度修正法。强度修正模式给出一系列线性方程，它们不需更多的计算，但它们一般不能用于宽范围的待分析浓度。各种形式的强度修正模式在非铁金属分析中得到了初期的应用，其中修正常数被作成查询表。较晚的形式(Lucas-Tooth 和 Pyne，1964)已供给商用计算机控制的光谱仪并用于较宽的测量范围。Lachance-Traill 模式(Lachance 和 Traill，1966)是一种浓度模式，事实上，它需要用回归分析或矩阵反转技术解一系列的齐次方程。这种方法比强度模式更严格，所以从70年代初开始，随着价格较低的微型计算机变得比较容易买得到，这些方法也变得普遍了。

• p. 653 •

9.7.1 纯强度的测量

待分析谱线的强度测量不仅受到其它基体元素的影响，而且还会有来自所使用的光谱仪和计数程序的随机和系统误差的影响。倘若取得了足够大的计数而且光谱仪的源也被认真标定，那么来自这些原因的随机误差一般相对其它误差来说并不严重。但是这些原因造成的系统误差决不是无足轻重的，如计数寂静时间，背底以及谱线重叠都会对测量强度实验误差产生影响。由于数据本身有仪器系统误差，由此可以推论出有关潜在基体效应的不正确的结论，这就会产生一个问题。例如，在某一组确定实验条件下，一系列二元合金可以给出一标定曲线，具有下降的斜率。可以由此得出结论：来自待分析元素的辐射被其它基体元素所增强。事实上，问题也可能是因为计数率太高，计数电路中出现寂静时间损失。如果对增强效应进行修正，当辐射源条件改变计数率变化时，修正程序将会停止执行。这类问题在应用影响修正方法时特别麻烦。除非与仪器有关的误差能完全从与基体有关的项中分离出来，仪器的效应将趋于与影响修正项联系起来。实际上，这对为特殊使用而标定了的特殊光谱仪来说也许不是非常严重的。倘若实验条件不变，这种方法很可能仍然有效。然而，一个重要的结论是：把一套修正常数从一台光谱仪用到另一台上去似乎是不可能的。主要是这个原因，现在一般的实践中都努力获得尽可能消除了系统仪器误差的强度数据。这样的强度称为纯强度。

9.7.2 内标的应用

确定已知或未知基体中单一待分析元素的最有效的技术之一是使用内标，这种技术是定量分析最老的方法之一。其基本点在于往样品中添加已知浓度的元素，这种元素的波

长与待分析元素的波长相近，这里需要作的假设是，基体对内标的影响与基体对待分析元素的影响是相同的，内标法最适宜作待测浓度低于10%的检测分析。取这个限制的原因在于添加内标元素的浓度水平最好与待测元素浓度相同。当添加内标元素多于10%时，将使样品基体显著改变并在测量中引入误差。还必须注意确保样品与内标物质颗粒大小相同，并且两种组分要充分混合。如果没有找到合适的内标，也可以用待分析元素本身作内标。这种方法是标准添加的一个特例，一般称为峰值增强法。

• p. 654 •

9.7.3 类型标准化

正如以前所叙述的，倘若全样品吸收在待测浓度范围内变化不是很显著，增强效应不存在而且样品是均匀的，那么待测浓度和测到的谱线强度之间将得到一个线性关系。如这些附加条件都能满足，就可以使用类型标准化技术。从以前的讨论可以清楚看到，把待分析浓度范围限制在给定定标方法所包括的范围内，吸收的变化范围也会减少。类型标准化或许是使用的最早的定量分析方法。通常都是从一套表示特征的标准中取数据并检查确认是否真的遵从线性关系来评价这个方法。如果不是这样，待分析的浓度范围可以进一步再限制。今天的分析工作者是幸运的，因为几百种好的参考标样市场上都可以提供。类型标准化法不是没有缺陷的，但它还是极为有用的，特别在要求最后的成品与标准的产品相比较那种典型的质量控制实践中特别有用。

可以为特殊目的而制作特殊的参考标准物，制作这种标样有两个目的：一个为仪器标定；另一个为了建立分析用工作曲线。华盛顿的美国国家标准局(National Bureau of Standards in Washington)专门制备了两种薄玻璃膜标准参考物质来作X射线光谱仪标定(SRM，1832 和 1833；Pella 等，1986)。它们的作法是由聚焦离子束涂覆的方法把二氧化硅基的薄膜沉积在聚碳酸酯基体上。SRM1832 包含铝、硅、钒、锰、钴和铜。而 SRM1833 包含硅、钾、钛、铁、锌和铑。这些标样对于分析颗粒物质特别有用。

9.7.4 影响系数修正方法

实际应用中常把影响系数修正方法分为三种基本类型，即基本法、导出法和回归法。基本模式需要从浓度开始，然后计算强度。导出模式基于基本模式的某种简化，但仍旧便于从强度计算浓度。回归模式自然是一种半经验的，它能够对从标样得到的数据组进行回归分析从而确定影响系数。所有回归模式都有大体相同的形式，并且由重量分数项 W(或浓度 C)，强度项 I(或强度比)、与仪器有关的项(它基本决定了光谱仪对待分析元素的灵敏度)以及修正项(它根据基体效应修正仪器灵敏度)所组成。一般形式如下：

$$W/R = \text{常数} + \text{与模式有关的项} \qquad (9\text{-}17)$$

• p. 655 •

式中，W 是待分析元素重量分数，R 是由纯元素标样测到的强度与从样品测到的待分析谱线强度之比，这里每个强度都对仪器效应进行修正。

不同模式仅在这个修正项的形式上有所变化。图 9-7 给出了几种比较重要的经常使用的影响系数方法。所有这些模式都是浓度修正模式，都是用影响系数和干扰元素浓度的乘积来修正待分析元素标定曲线的斜率。Lachance-Traill 模式是最早发表的浓度修正模

式。Lachance-Traill 的文章发表以后，过了几年美国国家标准局的 Heinrich 及其合作者（Rasberry 和 Heinrich，1974）又建议把 Lachance-Traill 方法加以扩展，即把吸收元素和增强元素的影响分成两项，即 α 和 β 项，这些作者认为增强效应不能像吸收效应那样用双曲函数来描述。通过对从理论计算得出的荧光强度为基础的 Lachance-Traill 系数进行仔细的研究（Tertian，1986），表明所有二次项系数都随成分系统地变化。Claisse-Quintin（Claisse-Quintin，1967）和 Lachance-Claisse 模式用了高次项来对所谓交叉效应进行修正，这种交叉效应包括增强效应以及第三元素效应。这些模式一般对非常宽的浓度范围的分析都适合。

Linear Model:

$$W_i/R_i = K_i$$

Lachance-Traill (1966):

$$W_i/R_i = K_i + \sum_j \alpha_{ij} W_j$$

Claisse-Quintin (1967):

$$W_i/R_i = K_i + \sum_j \alpha_{ij} W_j + \sum_j \gamma_{ij} W_j^2$$

Rasberry-Heinrich (1974):

$$W_i/R_i = K_i + \sum_j \alpha_{ij} W_j + \sum_{k \neq j} \beta_{ik}(W_k/1 + W_i)$$

Lachance-Claisse (1980):

$$W_i/R_i = 1 + \sum_j \alpha_{ij} W_j + \sum_j \sum_{k>j} \alpha_{ijk} W_j \ W_k$$

图 9-7　影响系数模式

在所有这些方法中，都是先用一系列特点明显的标样进行初始强度测量，然后通过下列三个基本的方法之一，确定影响系数的值。第一个方法就是用多重回归分析技术给出对斜率、背景及影响系数最好的拟合。另一个方法是，同样的一组数据可以被用来作图确定各影响系数。例如，采用 Lachance Traill 方程时，对于二元 a/b 混合物，确定 a 的表示式应为

• p. 656 •

$$W_a/R_a = 1 + (\alpha_{ab} W_b) \qquad (9\text{-}18)$$

借助 W_a/R_a 与 W_b 的函数关系，在图上标出由一套被分析的标样得到的数据，它们应该遵从直线的规律，其斜率 α_{ab}，截距为 1。这种方法在使影响系数修正的模式形象化方面特别有用（Lachance，1985）。第三种方法是用以物理常数为基础的基本型方程来计算影响系数。

用影响系数法所获得的最大优点是，用相对来说不太贵的计算机进行计算可以覆盖

一个宽的浓度范围。最大缺点是需要大量已分析过的标样来作系数的初始确定。然而，若采取适当的措施，确保与仪器有关的及与基体效应有关的项正确分开，那么原则上一个光谱仪上用的修正常数可以用到另一个光谱仪，而勿需再次测定。

9.7.5 几种基本方法

从 Sherman 的早期工作开始，人们对完善强度/浓度关系的计算方法的兴趣越来越大，因为它可以使浓度的计算成为可能，而勿需求助于标样的使用。

Sherman 的工作先是由 Shiraiwa 和 Fujino(Shiraiwa 和 Fujino，1967)的日本小组，后来由 Criss 和 Birks(Criss 和 Birks，1968)的美国小组用他们的程序 NRLXRF 所改进。美国小组还解决了 X 射线管强度分布的描述问题(Gilfrich 和 Birks，1968)。然而 60 年代末 70 年代初对一般分析工作者来说问题仍旧是为应用这些方法而寻找足够的计算能力。70 年代初，de Jongh 提出一个巧妙的解决办法(de Jongh，1973)，他建议用一个大的主计算机来计算影响系数，然后再用一个小的微型计算机并采用浓度修正影响模式于它们的实际应用。问题之一仍旧是 X 射线管强度分布的适当描述。Gilfrich 和 Birks 证明了可以用一个实验方法解决这一问题，即在一个独立的实验中测量来自 X 射线管的特征分布。更近一些时候，这项工作被延伸，即用从电子探针获得的数据计算特征分布(Pella 等，1985)。尽管有一些软件已采用从能量色散光谱系统得到数据进行基本类型计算，但他们的应用体系里仍有一个大的缺陷，即采用了一个改变了的初始激发谱。今天使用的大多数基本定量在计算初级吸收效应时，都采用测量的或计算出的连续辐射函数。如这种初级谱中出现明显的不连续或“中断”，像能量色散系统中出现的那样，则计算就变得非常复杂。

9.8 痕量分析

9.8.1 低浓度分析

• p. 657 •

X 射线荧光方法特别适用于大量样品的元素定性和定量分析，也能够进行有限量样品中具有较高浓度的元素分析。X 射线分析中测到的信号是作为 2θ 角函数的计数率 R 的分布(波长色散光谱仪)或作为能量函数的各个通道的计数(能散光谱仪)。在峰位上测量谱线强度给出一个计数率，若这种情况下背景不显著，那么这个计数率即可用于待分析浓度的测量。但是，即使背景是不显著的，这时峰位上待分析谱线的测量值仍包括了来自背底的计数率的贡献，这种情况下待分析浓度是和净计数率有关的。因为峰和背底的计数率都有统计计数误差，现在问题归结为多大的峰的净信号从统计上看才是有意义的。关于检测下限的普遍接受的定义是相当于背底计数率标准偏差 2 倍的浓度。现在可以导出检测下限 LLD 的公式(Jenkins 和 de Vries，1970)[1)]

$$LLD = \frac{3}{m}\sqrt{\frac{R_b}{t_b}} \tag{9-19}$$

在(9-19)式中 t_b 代表总计数时间的一半。对能散光谱仪来说，检测下限表达式与波长色散

1) 原文中遗漏公式序号(9-19)。——译者注

系统的类似，只是 t_b 变成能量色散光谱仪的相应的测量时间。

X 射线荧光方法的灵敏性"m"借助单位浓度被测波长的强度来表示，即每 1% 的 c/s。图 9-8 给出波长色散光谱仪的灵敏性（激发因子）并且指出灵敏性用响应的变化率与浓度变化率之比来表示时，它可以在可测量的元素范围内变化约 4 个量级。在固定的分析时间内，检测限正比于 $(m/\sqrt{R_b})$，并把它作为痕量分析的品质因数。m 的值主要由光源所加的负载、光谱仪对适当波长的有效性以及被激发的波长的荧光产额所决定。R_b 的值主要由样品混合物的散射特征和激发源的强度波长分布所决定。

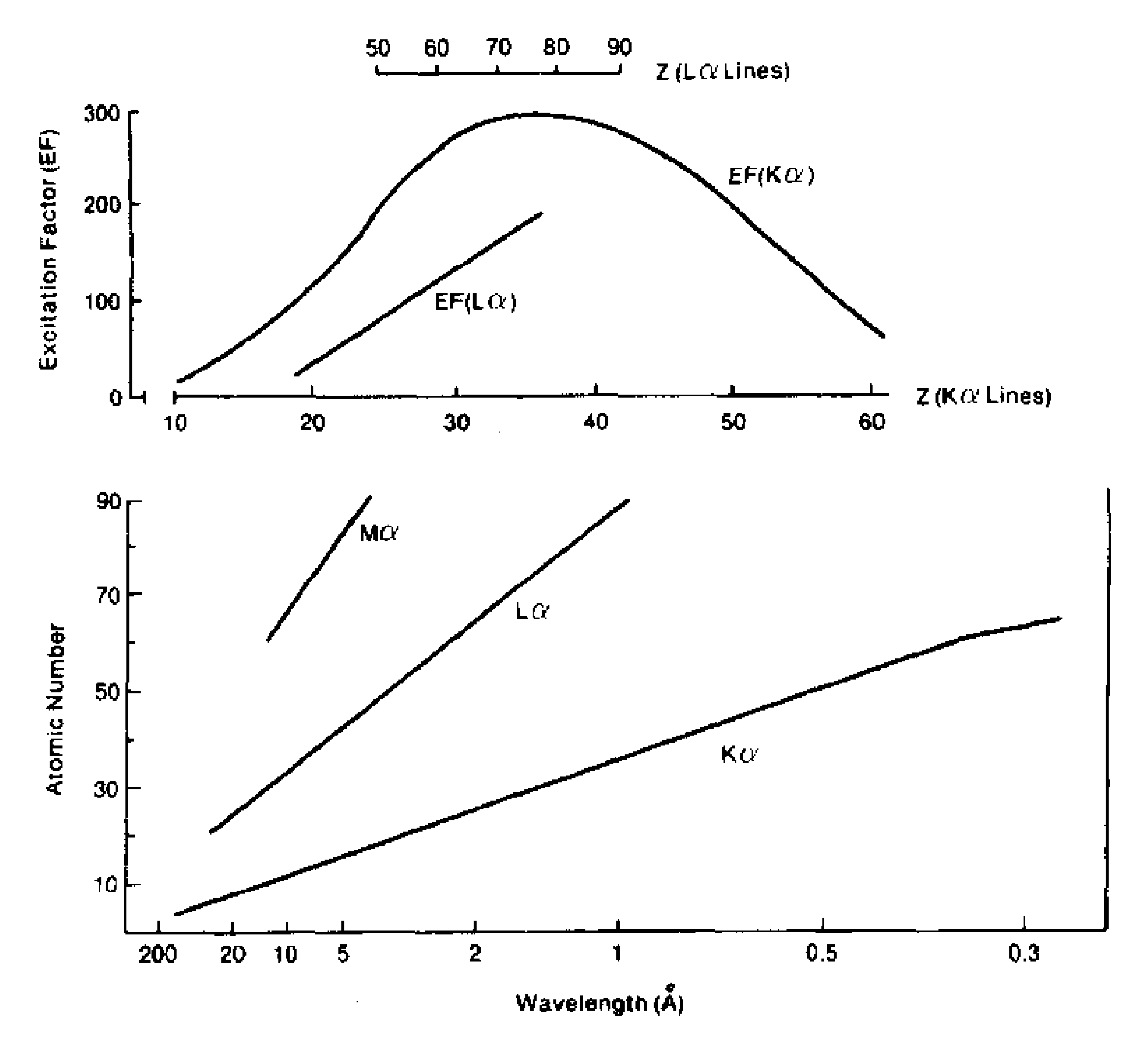


图 9-8 X 射线光谱仪灵敏度与原子序数的函数关系

重要的是要注意，光谱仪的灵敏度不仅在光谱仪的整个可测波长范围内显著变化，而且随背底的计数率的变化同样变化很大。一般来说背底在光谱仪测量范围内要变化约 2 个量级。检查一下(9-19)式可以发现，当灵敏度最高而背底最低时，检测限最好。光谱仪的灵敏度和被测量背底都随样品的平均原子序数而变化。在大多数原子序数范围内检测限处于百万分几的范围，但趋近光谱仪的长波限时，其灵敏度相当激烈地下降，主要由于这时荧光产额降低而吸收的影响上升。因此，光谱仪的长波端，它对应低的原子序数，检出限较差。因此像氟和钠这样的元素的检出限只能在万分之几的水平而不是百万分之几的水

平。对于原子序数非常低的元素如碳($Z=6$)和氧($Z=8$)其检测限更差,一般在3%—5%的量级。

• p. 658 •

有一些比较重要的因素影响着给定元素的检测限:1,光谱仪的灵敏度,用单位浓度待分析元素的计数率表示;2,背底(无峰)计数率;3,记录峰和背底光子所需的有效时间。比较能量色散系统与波长色散系统,同等的值波长色散系统几乎总是比能散系统要高1个或许能高2至3个数量级。因为现代波长色散系统能够处理的计数率上限可达1 000 000 c/s,相比之下在大多数能散系统情况中这个数约为40 000c/s(相当选择激发范围的总输出)。这个差别是由于在能散光谱仪情况下,每个X射线光子所产生的电子脉冲宽度必须足够长以便进行精确的能量测定,因此最大计数率受制于脉冲的堆集效应。在波长色散系统中,能量选择是由分析晶体来完成的,有更多的电子可以被用上。波长色散系统在高计数率下工作的能力使得它能在初级光源处于高负载的情况下使用。

• p. 659 •

因为不能直接测量背底,通常都是在靠近峰的位置选择一点进行背底测量,并假设这个位置的背底与峰下的背底是相同的。当然如果这个峰重叠在一个变化的背底顶上,这个假设就不成立了。这种情况下,通常分别在峰两侧中的每一侧进行测量。在能散X射线荧光中,通常是选择一些提供峰的净计数的通道,这些计数是累加在背底的计数之上的。在峰的两边选择通道的两个范围以便得到全背底。当待分析的谱线被另一条谱线部分重叠就更复杂了。这种情况下,峰的测量值除了像前面说的包括背底的贡献,而且还包括了干扰峰的贡献,就必须进行峰的重叠修正。

在被选择的特征波长或特征能量处出现的背底主要来自散射源的辐射,因为散射随平均原子序数降低而升高,所以来自低平均原子序数样品的背底要比高平均原子序数样品的背底高得多。作为一级近似,X射线荧光背底随$1/Z^2$而变化。因为当峰趋于连续谱最小波长一半时,其强度急剧增加,由韧致辐射源所激发的样品背底一般在短波(高能)处也非常高,特别在平均原子序数低的样品情况下。

由于这么多不定的因素起作用,背底的影响比较复杂。次级靶能量色散系统相对于普通系统来说具有许多重大优点之一就是背景非常低,因为荧光X射线谱的背底大部分来自被散射的初级连续谱。对于波长和能量色散系统来说,被测的背底在X射线谱的低原子序数区是非常相似的,而对次级靶能散系统背底在较高能量(中间范围原子序数)区要低至一个数量级。所有这些因素加在一起导致次级靶能散系统的检出限要比波长色散光谱仪差3到8倍。实际上可以测到的检出限也取决于样品本身特性,包括吸收、散射能力等。

9.8.2 小量样品的分析

• p. 660 •

普通X射线荧光光谱仪都是按处理较大样品设计的,样品表面积一般在几个平方厘米量级。当要分析的样品很小时,就会出问题。现代波长色散系统在样品的面积上特别不灵活,主要是由几何限制造成的,因为需要把样品与X射线管靠得很近,并且还需要用一种气阀把样品送到工作真空中去。要分析的样品一般放在具有固定内径的样品杯里,样品

杯再放到一个圆盘传送带上。这种传送系统不仅对样品杯的最大直径有限制，而且对放入样品杯的样品大小和形状也有限制。初级源能量色散系统不需要同样高程度的聚焦，并从某种程度上说更容易用于任何形状或大小的任何样品。倘若样品放入防辐射的样品室，在某些情况下，光谱仪甚至可去分析实物。特殊形状样品的分析几乎是能散系统独一无二的领域。

在次级靶能散系统情况中，尽管其几何限制比波长色散系统少得多，但仍比初级系统的情况要苛刻得多。这不仅由于在次级靶系统中有一些附加的机械运动，而且由于要把X射线管放在离次级靶极近的位置所施加的限制。这或许就是为什么大多数波长色散光谱仪制造商一般仅提供一个作块状样品分析的初级系统而保留次级靶系统，这种系统一般配备多样品样品架，用于分析被填充在标准样品杯里的样品。

如果可能的话，为处理有限量的物质，在一个特殊的光谱系统中求出的最佳解是不变的。这对于分析低浓度时一般是对的。TRXRF系统可以相当满意地适合于分析小样品，这时候样品以薄膜形式分散到反射体基体表面上。高比强度同步辐射源提供比密封X射线管源高好几倍的灵敏度，并且因为光束发散很小，可以从非常小的样品上获得很强的信号。

9.9 参 考 文 献

Aiginger, H., Wobrauschek, P. (1985), *Adv. X-ray Anal. 28*, 1

Auger, P. (1925a). *Compt. rend. 180*, 65

Auger, P. (1925b). *Journal de Physique 6*, 205.

Barbee, T. W. (1985). *Supperlattices Microstruct. 1*, 311.

Bearden, J. A. (1964), *X-ray Wavelengths, U.S. Atomic Energy Commision Report NYO-10586*, p. 533.

Beattie, M. J., Brissey, R. M. (1954), *Anal. Chem. 26*, 980.

Bertin, E. P. (1975). *Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis*. 2nd. ed. New York: Plenum, Appendix 10.

Bird, J. R., Duerden, P., Clayton, E., Wilson, D. J., Fink, D. (1986), *Nucl. Instrum. and Phys. Res. Sect. B 15*, 86.

Birks, L. S. (1963), *Electron Probe Microanalysis*.

Jenkins, R. (1988), *X-ray Fluorescence Spectrometry*. New York: Wiley-Interscience.

Jenkins, R., de Vries, J. L. (1970), *Practical X-ray Spectrometry*, 2nd. ed. London: MacMillan, Chap. 4.

Jenkins, R., Gould, R. W., Gedcke, D. A. (1981), *Quantitative X-ray Spectrometry*. New York: Dekker, Sec. 4.3.

Jenkins, R., Hammell, B., Cruz, A., Nicolosi, J. A (1985), *Norelco Reporter 32*, 1.

Kevex Corporation (1987a), *Cryoelectric Detector*. Foster City (CA): Kevex Corporation.

Kevex Corporation (1987b), *New Product Bulletin. Spring*. Foster City (CA): Kevex Corporation.

Kikkert, J. N., Hendry, G. (1983), *Adv. X-ray Anal. 27*, 423.

Knoth, J., Schwenke, H. (1978), *Fresenius Z. Anal. Chem. 301*, 200.

Lachance, G. R., Traill, R. J. (1966), *Can. Spectrosc.*

West, T. S., Nurrenberg, H. W. (Eds.) (1988), *The Determination of Trace Metals in Natural Waters.* Oxford: Blackwell.

White, E. W., Johnson, G. G. Jr. (1970), *X-ray Emission and Absorption Wavelengths and Two-Theta Tables, ASTM Data Series DS-37 A.* Philadelphia: ASTM.

Yoneda, Y., Horiuchi, T. (1971), *Rev. Sci. Instrum. 42,* 1069.

一般阅读资料

A Selection of Books Dealing with X-Ray Spectrometry

Anderson, C. A. (Ed.), (1972), *Microprobe Analysis.* New York: Wiley-Interscience.

Azaroff, L. V. (Ed.), (1974), *X-ray Spectroscopy.* New

try Analysis. New York: Plenum.

Birks, L. S. (1969), *X-ray Spectrochemical Analysis, 2nd ed.* New York: Wiley-Interscience.

Cauchois, Y., Bonnelle, C., Mande, C. (1982), *Advances in X-ray Spectroscopy.* Oxford: Pergamon.

Jenkins, R. (1974), *An Introduction to X-ray Spectromery.* London: Heyden.

Jenkins, R., de Vries, J. L. (1970), *Practical X-ray Spectrometry,* 2nd. ed. London: MacMillan.

Jenkins, R., Gould, R. W., Gedcke, D. (1981), *Quantitative X-ray Spectrometry.* New York: Dekker.

Jenkins, R. (1988), *X-ray Fluorescence Spectrometry.* New York: Wiley-Interscience.

Liebhafsky, H. A., Pfeiffer, H. G., Winslow, E. H., Zemany, P. D. (1972), *X-rays, Electrons, and Analytical Chemistry – Spectrochemical Analysis with X-rays.* New York: Wiley-Interscience.

Pattee, H. H., Cosslett, V. E., Engstrom, (1963), *X-ray Optics and X-ray Microanalysis.* New York: Academic Press.

Russ, J. C., Shen, R. B., Jenkins, R. (1978), EXAM:

10 聚合物分子结构的测定

Elizabeth A. Williams
GE Corporate Research and Development, Schenectady, NY. U. S. A.
(贺智端 译)

目录

M_i　　i类分子的分子量

$\overline{M}_n$　　数均分子量

$\overline{M}_v$　　粘均分子量

$\overline{M}_w$　　重均分子量

M_z, M_{z-1}　　分子量高次均值

n　　克分子浓度

n_i　　i类分子的摩尔数

R　　气体常数

R　　保留比

ΔR　　惠斯通(Wheatstone)电桥的电阻差(不平衡)

r_g　　旋转半径

R_θ　　微分散射截面[瑞利(Rayleigh)比]

ΔR_θ　　高分子溶液与溶剂的R_θ之差(剩余瑞利比)

S_0　　无限稀度沉降系数

T　　绝对温度

t　　时间

T_1　　自旋点阵弛豫时间

V, V_r　　保留体积

V^0　　(沟槽的)空体积

w_i　　i类分子的重量分数

X_2　　二元体系中溶质的克分子分数

γ　　回磁比

$[\eta]$　　特性粘度

$\eta_{1,2}$　　聚合物溶液的粘度(1),溶剂的粘度(2)

η_r　　相对粘度

η_{sp}　　增比粘度

$[\eta]M$　　流体力学体积

θ　　散射角

λ　　波长

λ_r　　保留参数

μ　　磁矩

ν　　聚合物溶质的偏微比容

ν　　辐射频率

π　　渗透压

ρ　　密度

ω　　角速度

ν_0　　拉莫尔(Larmor)频率

ABS　　丙烯腈/丁二烯/苯乙烯

ATR	衰减全(或内)反射(光谱)
BPA	双酚 A
CW	连续波
D	二甲基硅氧(基)
D^H	甲基(氢)硅氧(基)
DP	聚合度
DRI	示差折光指数
FFF	场流分级
FID	自由感应衰变
FT-IR	傅里叶(Fourier)变换红外(光谱)
GPC	凝胶渗透色谱
HP	高效
IR	红外(光谱)
IV	特性粘度
LALLS	小角激光散射
m	内消旋
MHS	Mark-Houwink-Sakurada 方程
NMR	核磁共振(波谱法)
NOE	核极化效应(奥氏体效应)
PAS	光声光谱
PBD	聚丁二烯
PBT	聚(对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯)
PXE	聚二甲苯醚
r	外消旋
rf	射频
THF	四氢呋喃
TMS	三甲基硅基
UV-Vis	紫外-可见
VPO	汽相渗透法

· p. 667 ·

10.1 引　　言

对合成的有机聚合物[1]进行全面表征，往往要用多种方法以测定材料的组成、结构和理化性质。其主要目的是揭示结构-性能关系，并利用这些信息发展新的或更好的材料。这方面的研究通常包括流变学、物理测试、光谱分析、化学分析、显微分析、热分析和色谱分析。也可能还要用其它方法，例如研究聚合物的结晶度要用 X 光衍射法。为压缩本章篇幅，只讨论了有助于测定聚合物链分子结构的那些方法。包括各种分子量测定方法以及核磁共振波谱法(NMR)，红外光谱法(IR)和拉曼(Raman)光谱法。本章未涉及的方面或有关各种方法的详细讨论，建议读者参阅几本关于聚合物表征的书籍(Craver，1983；Koenig，1980；Siesler 和 Holland-Moritz，1980；Baijal，1980；Bovey，1972；Randall，1977；Tonelli，1989；Cooper，1989)。再者，本章所讨论只限于专为聚合物结构测定的内容，诸如用光谱法表征低分子量有机物等均未收入，还是请读者参阅各种分析方法的导论或详细讨论的许多现有书刊。

10.2 聚合物结构

聚合物在结构方面有若干特点，与低分子量化合物不同。制备聚合物所用的未反应的起始原料称为单体。聚合物基本上就是由这些重复结构单元连成的链状化合物：

--{-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-}--

这种重复单元-(A-)-即组成聚合物链的反应后的单体称为*单体单元*。由化学结构相同的重复单元所组成的聚合物称为*均聚物*。由于聚合反应是统计性的，大多数聚合物是聚合度(DP)不同，分子量也就不同的分子的混合物：

A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-　　+　A-A-A-A
\+　A-A-A-A-A-A-A　　+　A-A-A
\+　A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A

因此表征聚合物的一个关键参量就是分子量分布，这对其它化合物是用不着的。

当两种不同单体一起反应形成*共聚物*时，情况就变得更加复杂了。例如，单体 A 和 B 可以多种方式结合，所生成的材料性质可能很不相同。如果 A 或 B 具有优先与自身反应的特点，则可能形成*嵌段共聚物*(1)：

-{-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-}-

1

· p. 668 ·

嵌段共聚物是由长系列 A 连着长系列 B 组成的。其"镶嵌"的程度取决于各种实验的和化学的参数，包括反应条件、A 和 B 的用量以及 A 或 B 优先与自身反应的力度。可见这种方式合成的嵌段共聚物分子中存在着分子长度的分布，这就是通常测定的*平均嵌段长度*。平

1) "聚合物"也可译成"高分子"。——译者注

均嵌段长度对嵌段物性质影响之剧几乎与总的化学组成(A 或 B 的含量)的作用相当，因而是一个必须测量的重要结构参量。

反过来，当不同单体优先选择相互间反应时，则将形成交替共聚物(2)：

-{-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-}-

2

最后，若反应活性没有或极少倾向性，则将形成无规共聚物(3)。这类共聚物的结构恰如其名称，聚合物链中每种单体单元呈无规统计分布。其分子结构明显地依赖于 A 和 B 的相对含量。例如，在 A 和 B 为 50：50 的共聚物中，A 与 A 反应和 A 与 B 反应的机率相等，这种聚合物链中 A 和 B 单元的分布可以近似地写成：

-{-B-A-B-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-B-A-B-B-B-A-B-A-A-}-

3

聚合物中 A 的含量增加，则可造成所得无规共聚物中 A 单元长系列的数量增多。

除了线型聚合物外，还有片型聚合物或(立)体型聚合物。包括支化聚合物(4)：

```
-{-A-A-A-A-A-A-A -A-A-A-A-A-A -A-A-A-A-}-
   |              |             |
  (A)x           (A)y          (A)z
   |              |             |
   A'             A'            A'
```

4

即在聚合物主链旁无规地分出支链，还有接枝共聚物(5)，即在聚合物主链旁无规地连接着另一种均聚物：

```
-{-A -A-A-A-A-A-A -A-A-A-A-A-A-A -A-A-A-A-A-}-
     |              |              |
    (B)x           (B)y           (B)z
     |              |              |
     B'             B'             B'
```

5

和梯形聚合物(6)，它是由两个平行的聚合物链在一定间隔被一些短链连结起来

```
-(A - A - A - A - A - A)-
  |   |   |   |   |   |
  B   B   B   B   B   B
  |   |   |   |   |   |
-(A - A - A - A - A - A)-
```

6

体型共聚物具有网状结构，由无规排列的支化点连接着分子链。

含有三种或更多种单体单元的聚合物分子结构就更复杂了。而且，聚合物链中还会有

• p. 669 •

其它结构，例如单体重排的产物、空间异构体或几何异构体。以单取代基的乙烯基共聚物为例，如聚丙烯就可能有构型不同和空间规整不同的系列（立构规整度）。对两个相邻的单体单元就存在两种可能性：

```
      CH3      CH3                    CH3      H
      |        |                      |        |
--CH2—C—CH2—C—             —CH2—C—CH2—C—
      |        |                      |        |
      H    m   H                      H    r   CH3

          7                               8
```

在两单体单元结构中，相邻单体单元具有同样相对构型者称为内（meso）消旋对（以“m”表示）(7)，而具有一双相反构型的单体单元者，称外消旋对（“r”）(8)。如果聚合物链中碳原子上所带甲基全部在同一侧（全是 m 对），这种聚合物属全同立构(9)；若分子的单体单元中的甲基交替地排列在两侧，这种聚合物属间同立构(10)；若甲基在分子链两侧的分布是无规的，则聚合物属无规立构(11)：

```
      CH3       CH3       CH3       CH3
      |         |         |         |
—CH2—C—CH2—C—CH2—C—CH2—C
      |         |         |         |
      H    m    H    m    H    m    H

                    9

      CH3       H         CH3       H
      |         |         |         |
—CH2—C—CH2—C—CH2—C—CH2—C—
      |         |         |         |
      H    r    CH3  r    H    r    CH3

                    10

      CH3       H         CH3       CH3
      |         |         |         |
—CH2—C—CH2—C—CH2—C—CH2—C—
      |         |         |         |
      H    r    CH3  r    H    m    H

                    11
```

同样的，聚丁二烯碳-碳双键就可能形成顺式或反式异构体。以上所讨论的这些特性属于链的微结构．立构规整度和几何异构化两者都影响着聚合物的物理性质，不仅要能区分

10.3　分子量测定

· p. 670 ·

在测定聚合物性质中分子量是一个重要因素(仅次于化学成分),必须对这个参量有所了解,才能评价材料。有一系列方法可以取得分子量数据,这些方法的区别在于:(1)或测定平均分子量或测定分子量分布;(2)测定数均分子量或重均分子量,所用方法能得到绝对分子量(与聚合物性质无关)还是相对分子量。本节的目的就在于简短地介绍一些常用的方法及其应用范围和限制。

10.3.1　平均分子量

完整地描述聚合物的分子量分布最好有种方法能将每种聚合度(DP)的分子数目测出来。但这对现有的方法来说,即使是可能的,也是不现实的。实际上为数学处理方便,把分子量分布看作一个连续函数,而不是当作整数值函数。有些方法,像凝胶渗透色谱(GPC)等的确可提供完整的分子量分布,但最常用来量度分子量的还是数均分子量($\overline{M}_n$)或重均分子量($\overline{M}_w$)。

数均分子量是聚合物的总重量除以其中分子总数(摩尔):

$$\overline{M}_n = \sum n_i M_i / \sum n_i = \sum w_i / \sum (w_i / M_i) \qquad (10\text{-}1)$$

式中,M_i 为 i 类粒子的分子量,n_i 为 i 的摩尔数;w_i 为 i 部分的重量。$\overline{M}_n$ 可以通过渗透压等方法测定,这些方法对体系中所含聚合物的分子数敏感(依数性质)。聚合物产品一般数均分子量在 10 000 至 100 000 的范围,$\overline{M}_n$ 低于 10 000 时通常不具备高聚物的物性。

重均分子量的定义是:

$$\begin{aligned}\overline{M}_w &= \sum w_i M_i / \sum w_i \\ &= \sum n_i M_i^2 / \sum (n_i M_i) \qquad (10\text{-}2)\end{aligned}$$

从中可见要测定 M_w,必须找到一个与分子质量的平方成比例的量。因为每个分子对 $\overline{M}_w$ 的贡献与其质量的平方成正比,较重的分子比轻的分子对 $\overline{M}_w$ 的贡献更多。相反,分子量低的级分对 $\overline{M}_n$ 的影响较大。$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 的比值就是分子量分布的量度,称之为聚合物的多分散度。对于理想的单分散聚合物 $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1$,但多分散度的实际值可以从 1 至 2 之间直到高达 50,前者如线型加聚和缩聚高分子,后者如高度支化的聚合物。

除了 $\overline{M}_n$ 和 $\overline{M}_w$ 以外,还有更高次的平均分子量,如 $\overline{M}_z$ 和 $\overline{M}_{z+1}$,其定义如下:

$$\begin{aligned}\overline{M}_z &= \sum n_i M_i^3 / \sum (n_i M_i^2) \\ &= \sum w_i M_i^2 / \sum (w_i M_i) \qquad (10\text{-}3)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\overline{M}_{z+1} &= \sum n_i M_i^4 / \sum (n_i M_i^3) \\ &= \sum w_i M_i^3 / \sum (w_i M_i^2) \qquad (10\text{-}4)\end{aligned}$$

· p. 671 ·

这些高次平均分子量主要对测定某些流变性质有意义,如少量高分子量级分对熔体弹性

就产生强烈的影响。最后，聚合物分级后所得一系列级分的特性粘度对数值与其分子量对数值之间呈线性关系，这个关系最简单的表达式就是 Mark-Houwink-Sakurada(MHS)方程(10-5)，该式将特性粘度[η](外推至无限稀释时的溶液粘度)与分子量 M 联系在一起。

$$[\eta] = K_m M^a \tag{10-5}$$

若粘均分子量的定义是：

$$\begin{aligned}\overline{M}_v &= \left[\sum n_i M_i^{1+a} / \sum (n_i M_i)\right]^{1/a} \\ &= \left[\sum w_i M_i^a / \sum w_i\right]^{1/a}\end{aligned} \tag{10-6}$$

多分散线型聚合物特性粘度与粘均分子量的关系可写为：

$$[\eta] = K_m \overline{M}_v^a \tag{10-7}$$

为计算粘均分子量，必须求出 MHS 关系式中的常数 K_m 和指数 a，K_m 和 a 两者都是溶剂和温度以及特定聚合物的函数。值得注意的是 $\overline{M}_v$ 总是大于 $\overline{M}_n$，从(10-6)式可知，当 $a=1$ 时 $\overline{M}_v=\overline{M}_w$，而对于无规线团高分子，$a$ 一般在 0.5 至 1.0 之间变化，$\overline{M}_v$ 小于 $\overline{M}_w$。

10.3.2 绝对方法与相对方法

在测定分子量的方法中，那些所依赖的聚合物溶液性质仅仅随分子量而变化，与聚合物的化学结构无关的，称为绝对方法。其中包括端基分析、膜渗透压法、汽相渗透法(VPO)、冰点降低法、沸点升高法、超速离心法和光散射法。与上述方法不同，测定特性粘度(IV)和凝胶渗透色谱(GPC)的保留体积与分子的体积有关，因此所得数据受分子结构和链构型的影响。结果，这些间接方法所得的数据与分子量之间的关系，必须对每种聚合物单独订定。

10.3.3 数均分子量($\overline{M}_n$)

数均分子量可以用任何能够计算出体系中所含聚合物分子数的方法来测定。可以用与分子数相关的方法(依数性质)或者通过测定一定量聚合物中的端基数来实现。

10.3.3.1 端基分析

• p. 672 •

如果聚合物链中所含端基的浓度可以测得，则从聚合物的已知结构就可计算出 $\overline{M}_n$，现有几种方法可以测定端基。缩聚高分子一般都带有可反应的端基，如酸、胺和羟基等，它们可用适当的试剂滴定。波谱法中如紫外-可见(UV-Vis)光谱，IR 光谱和 NMR 谱大都可用来测定端基。例如图 10-1 就是端基为三甲基硅的液体聚二甲基硅氧烷的 ^{29}Si NMR 谱图(关于该方法的进一步讨论参见以下第 10.5 节)。这方法提供了端基(A 峰)和链中部重复单元(B 峰)两者的量度。从这两个峰的累积强度可求得 B 和 A 的相对量，利用这结果，平均聚合度 $\overline{DP}$ 可从下式得到：

$$\overline{DP} = 2[(B/A) + 1] \tag{10-8}$$

聚合物重复单元的分子量是可以从其结构算出来的，求出 $\overline{DP}$ 后，就可算出 $\overline{M}_n$。有时将适当的试剂与端基反应，这样引入较灵敏的探头，可以增强检测端基的能力。例如，具有高消光系数的 UV-吸收官能团可以与端基反应，以提高端基的可检测度。

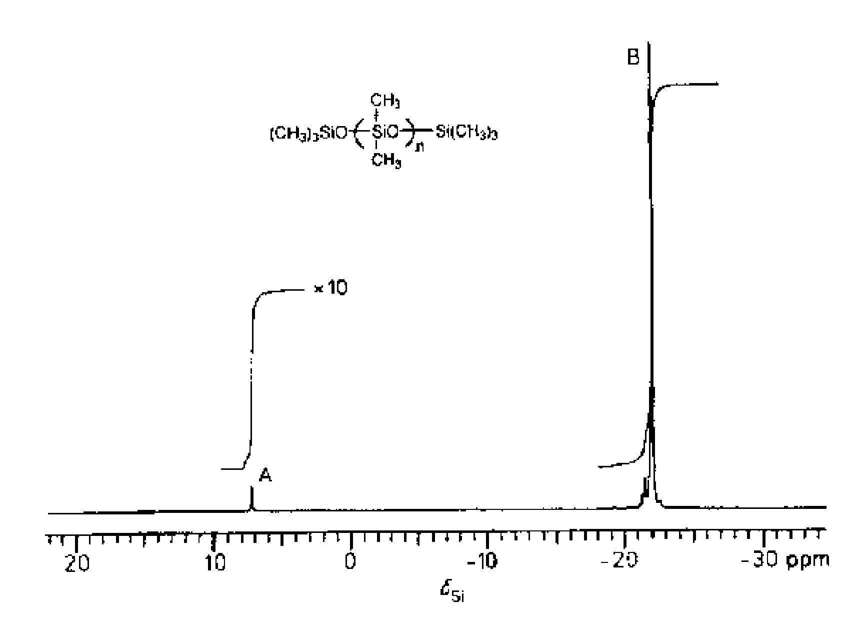


图 10-1 端基为三甲基硅的聚二甲基硅氧烷的[29]Si NMR 谱图。
平均聚合度($\overline{DP}$)是从 A 和 B 两峰的积分面积算出的：
$\overline{DP} = 2[(B/A) + 1] = 45$

10.3.3.2 依数性质

沸点升高、冰点降低、汽相渗透(VPO)和膜渗透压法都基于同一热力学原理，即溶剂的活度与溶质的摩尔分数的关系。这些"依数性质"就是溶液的某些性质仅依赖于溶液中溶质的粒子数，而与溶质的化学性质无关。在恒温、恒压的二元体系里，稀的理想溶液中，溶剂的热力学活度(a_1)依赖于溶质的摩尔分数(X_2)，关系式如下：

$$\ln a_1 = -X_2 \tag{10-9}$$

如果溶质的重量分数 w_2 已知，其分子量(M_2)可从下式计算：

$$X_2 = n_2/n_1 = w_2 M_1/(w_1 M_2) \tag{10-10}$$

于是溶剂的活度可从下述任一方法测定，便可计算出数均分子量。

10.3.3.3 实验方法

• p. 673 •

汽相渗透法和膜渗透法在测定分子量方面是互补的。VPO 一般适用于 $\overline{M}_n$ 在 100～10 000 的范围，这方法基于溶剂从饱和汽相向待测聚合物溶液滴作等温蒸馏。溶液滴含聚合物，其中溶剂活度较低，蒸汽相中的溶剂造成了溶剂的转移。从检测溶剂渗透到高分子溶液中的凝聚热来间接测量溶剂转移的量。为达此目的，溶剂滴和高分子溶液滴两者在稳态时的温差是用连在惠斯通电桥上的一对热敏电阻测量的。溶剂滴和溶液滴分别放置在两个热敏电阻上，温差就是通过电阻差(ΔR)或电桥不平衡来检测的，它与 ΔT 呈线性关系。将 $\Delta R/c$ 对 c(聚合物溶液的浓度)作图，外推至无限稀度而求出分子量($\overline{M}_n$)

$$(\Delta R/c)_{c=0} = K\overline{M}_n^{-a} \tag{10-11}$$

式中，K 和 a 在给定溶剂和温度下是常数，a 与 1 的偏差意味着非理想性能。

膜渗透法是一种测定 $\overline{M}_n$ 在 10 000～200 000 间的绝对方法。这方法已广泛地应用于合成高分子的分子量测定。简单的毛细管渗透计具有两个池，一个装溶剂，另一个装高分子溶液。两池各与一根垂直的毛细管相连，两池间由半透膜隔开，溶剂可以通过膜而穿流。由于溶液中溶剂的活度较低，溶剂池中的溶剂流向装高分子溶液的样池。从聚合物溶液一侧毛细管中液面高于溶剂一侧的量(h)可以测定渗透压(π)

$$\pi = h\rho g \tag{10-12}$$

式中，g 是重力常数(980cm/s^2)；ρ 是溶剂的密度。求 $\overline{M}_n$ 时，测定一系列不同浓度 c(g/cm^3)的聚合物溶液的渗透压，将 π/c 对 c 作图，外推至无限稀。范托夫(van't Hoff)方程(10-13)指出 π 与溶质的克分子浓度(n)成正比，由它导出的(10-14)式，可用来计算分子量

$$\pi = nRT = cRT/M \tag{10-13}$$

$$\overline{M}_n = RT/(\pi/c)_{c=0} \tag{10-14}$$

式中，R 是气体常数，T 是绝对温度，M 是溶质的分子量。

渗透压法较其它分子量测定方法有一个长处，即低分子量杂质在测定前能通过膜扩散，其影响可以消除。作为实际应用，渗透压法已大量被尺寸排斥色谱(凝胶渗透色谱)所代替。

另外两种方法是冰点降低法和沸点升高法在合成高分子中应用有限。冰点降低法和沸点升高法只适用于较低分子量样品中，一般在 5000 以下。所有依数性质方法都是测定由于溶质分子数而产生的溶剂活度的降低量，再求得 $\overline{M}_n$，因此其灵敏度随分子量增大而降低。

10.3.4 光散射法

• p. 674 •

光散射法实验技术较难，但它是一种测量分子量和高分子在溶液中旋转半径(分子尺寸)的有力手段。聚合物分子的光散射可以用聚合物溶液与溶剂的微分散射截面(瑞利比)之差(ΔR_θ)来量度

$$\Delta R_\theta = R_\theta(\text{solution}) - R_\theta(\text{solvent}) = i_{ex(\theta)} r^2/I_0 \tag{10-15}$$

式中，$i_{ex(\theta)}$ 是剩余散射光强；r 是从散射粒子至观测点[1]的距离；θ 是散射光束与入射光束间的夹角(散射角)；I_0 是入射光强。在忽略粒子间的相互作用(稀溶液)时，剩余瑞利比[2]可写作：

$$\Delta R_\theta = K(1 + \cos^2\theta)\sum c_i M_i \tag{10-16}$$

式中，K 是常数；它依赖于一些可测量的参量，如光的波长、溶剂的折射率和溶液的折光指数随高分子浓度的变化。根据定义 $\overline{M}_w = \sum c_i M_i / \sum c_i$，因此

$$\Delta R_\theta = K(1 + \cos^2\theta)c\overline{M}_w \tag{10-17}$$

式中，c 是溶液的浓度，其单位是 gms/cm^3，在 $\theta = 0$ 时，(10-17)式简化为：

---

1) 译文增加了"至观测点"。——译者注

2) 原文为"excess scattered intensity"，译文改为"剩余瑞利比"。——译者注

$$\Delta R_\theta = 2Kc\overline{M}_w \quad (10\text{-}18)$$

采用 Zimm(1948)提出的作图法，外推至零角度以消除粒子内的干扰，同时外推至零浓度，就可直接得到 $\overline{M}_w$。

图 10-2 就是一幅 Zimm 图。将 $Kc/\Delta R_\theta$ 对$[\sin^2(\theta/2)+kc]$作图，其中 k 是标度因子，为使 $\sin^2(\theta/2)$与 c 在同样数量级而设，每一个浓度都外推到零角度，每一个角度都外推到零浓度。两者共同的截距这一点就是 $1/\overline{M}_w$[见(10-18)式]。从测定结果还可得到更多的信息：从零浓度线的斜率可求出第二维里系数；从零角度线的斜率可以求出旋转半径。

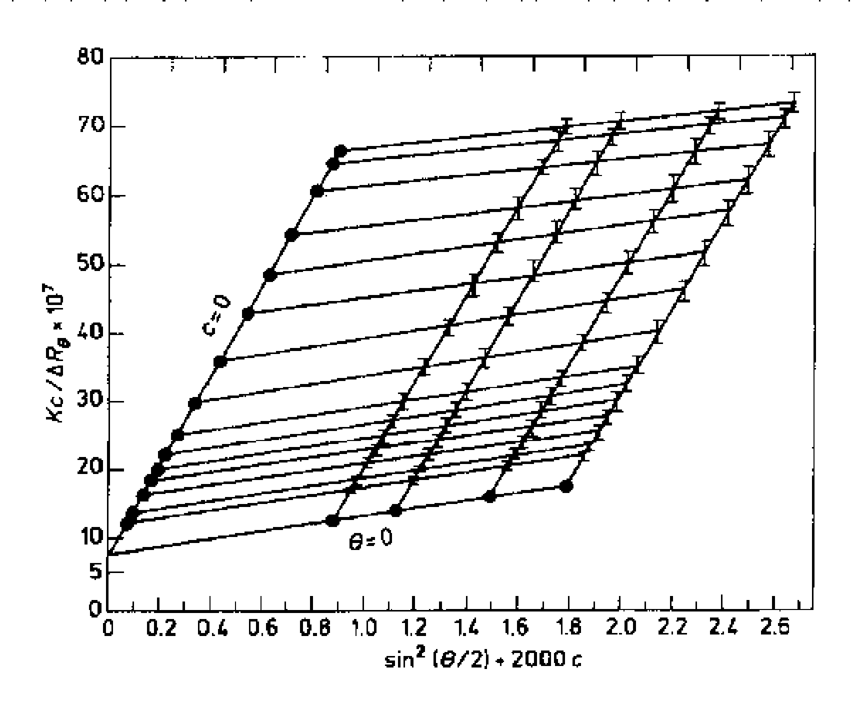


图 10-2 光散射数据外推到零浓度和零散射角度的 Zimm 图

• p. 675 •

采用激光作为光源，使测定步骤得以简化。因为新型的小角激光散射光度计可以在低至 2°处测定光强，就不再需要外推至 $\theta=0$，在这条件下，只要将几种浓度下的 $c/\Delta R_\theta$ 作图外推至零浓度，就可得 $1/\overline{M}_w$。至于对光散射理论更为详细的叙述，请读者参阅 Baijal (1980)，Cooper(1989)和 Flory(1953)。

10.3.5 超速离心法

超速离心机可以将聚合物溶液旋转速度达到 70 000r/min。仪器中有一个用铝或钛制的在恒温中的转子，它在真空中进行高速、可控地旋转。根据实验的类型、所用溶剂和检测系统的情况，装聚合物溶液的样池有多种式样。样池中溶液的浓度梯度，一般通过折光指数的变化来测量，以溶剂为参比；对于能吸收 UV 的聚合物，也可利用 UV 吸收直接测定浓度。聚合物的分子量和分子量分布可用两种不同途径测定。

10.3.5.1 沉降速度

沉降速度法(Elmgren，1982)是将样品作高速旋转，同时测量沉降的速度，它依赖于粒子的质量和形状。在无限稀释时，分子量与沉降系数 S_0 的关系可写成：

$$M = S_0RT/[D_0(1 - \nu\rho)] \quad (10\text{-}19)$$

式中，D_0 是无限稀释时的扩散系数，ν 是聚合物溶质的偏微比容，ρ 是溶剂的密度。D_0 和 ν 必须由实验测定。在无限稀溶液中，沉降系数也可用一个半经验公式表达：

$$S_0 = kM^a \quad (10\text{-}20)$$

式中，常数 k 和 a 依赖于体系中的聚合物、溶剂和温度。但现成的 k 和 a 值比较少，而且由于大多数合成高分子的多分散性以及增加压力对溶剂的粘度和密度等参数的影响，造成了这种方法的复杂性。

10.3.5.2　沉降平衡

沉降平衡法是将样品在相对低得多的速度下旋转，使之形成稳态，这时沉降力与分子扩散达到平衡，这方法很费时间，往往需要一二个星期，但其优点是受实验条件变化的影响小得多，并可测出绝对分子量。与沉降速度方法一样，将浓度作为溶液在样池中的位置的函数测出，平衡时，理想溶液中溶质的重均分子量可按下式计算：

$$\overline{M}_w = 2RT\ln(c_2/c_1)/[(1 - \nu\rho)\omega^2(r_2^2 - r_1^2)] \quad (10\text{-}21)$$

式中，c_1 和 c_2 分别为与转轴的距离为 r_1 和 r_2 处聚合物的浓度，ω 是角速度，ν 是聚合物的偏微比容，ρ 是溶液的密度。将整个样池中溶液的浓度作为 r 的函数测出，就可求得分子量的高次平均值如 M_z 和 M_{z-1} 等。

· p. 676 ·

这种技术的一个变通办法是将聚合物溶解在两种密度不同的可互容的混合溶剂中。达到平衡时，溶剂形成密度梯度，这时聚合物就处于其有效浮力密度与混合溶剂的密度相等的位置。运用这种办法可将共混物中的均聚物分离；可以测定共聚物的组成分布；还可以检测接枝共聚物中残留的均聚物。例如，已经证明，密度梯度离心法，对于测定聚苯乙烯与乙酸纤维素接枝共聚物中所含聚苯乙烯均聚物，和测定该接枝共聚物的组成，是一个很有效的方法(Ende 和 Stannett，1964)。

沉降平衡法的另一个演变就是趋近平衡法，该法测定溶液弯月面和池底聚合物的浓度。经过数学处理(Archibald，1947)，可在一小时内测出 $\overline{M}_w$ 和第二维里系数，后者是聚合物-溶剂间相互作用的量度。

10.3.6　粘度法

粘度测定比其它方法容易、快速，所用设备价廉而且制样简单。其缺点是粘度与分子量之间没有确定的理论关系。然而在聚合物科学的各个领域都广泛应用这种方法，得到了大量的实验数据，这些数据已用来推导稀溶液的粘度和聚合物分子量之间的经验关系。

聚合物分子可大大提高溶剂的粘度，即使浓度很低亦然。而且，对一定的聚合物和溶剂体系而言，聚合物的分子量越大，粘度增加的幅度越大。所以，特性粘度，即聚合物使溶剂粘度增大的能力，是材料分子量的量度。但这种测定不能得到绝对分子量。在订定每种聚合物的粘度-分子量关系时，必须测定经仔细分级的聚合物的粘度，并采用绝对方法测定的分子量。然而，只要这关系确立了，就可通过特性粘度来求出同样成分的聚合物的粘均分子量。不论其分子量大小和多分散性如何，只要不超出建立经验公式时所覆盖的分子量范围便有效。

测定特性粘度计算粘均分子量可以采用MHS方程

$$[\eta] = K_m \bar{M}_v^a \tag{10-22}$$

当然对给定的聚合物-溶剂体系的 K_m 和 a 值必须是已知的。好在文献中已有大量这类数据(Brandrup 和 Immergut,1975),操作起来方便多了。

• p. 677 •

粘度测定一般采用毛细管粘度计,如图 10-3 中所描绘的改进型奥氏(Ostwald)粘度计。若将稀溶液从粘度计的 A 点下落到 B 点所需时间(t)与纯溶剂所需时间作比较,两者的粘度有以下关系:

$$\eta_1/\eta_2 = t_1/t_2 \tag{10-23}$$

式中,下标 1 代表聚合物溶液,下标 2 代表纯溶剂,比值 η_1/η_2 是相对粘度 η_r。增比粘度 $\eta_{sp}=\eta_r-1$,就是由于聚合物溶质的存在粘度增大的部分。比值 η_{sp}/c 是单位浓度的聚合物

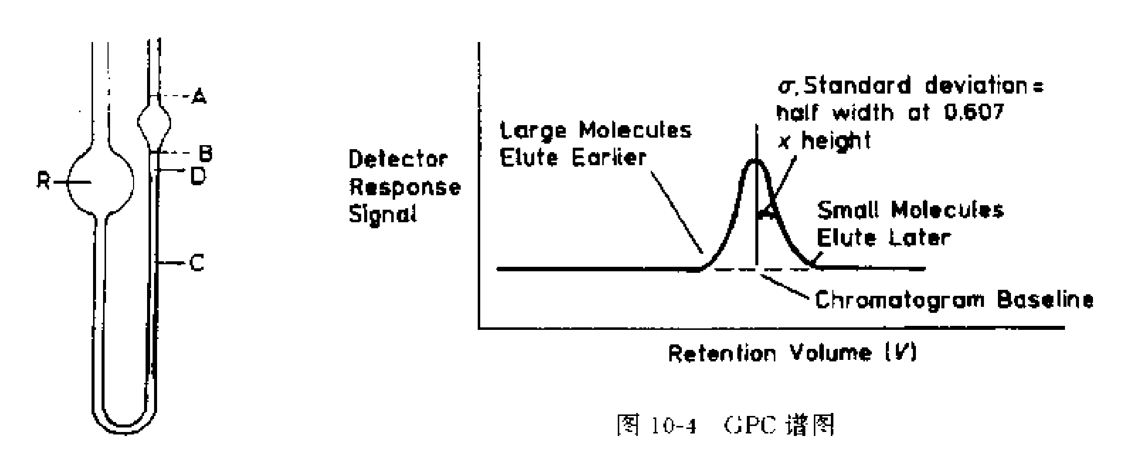


图 10-3 改进型奥氏毛细管粘度计,图中 R 是贮液器,C 是毛细管,D 是防止湍流的扩散通道(Cooper,1989,p. 178)

图 10-4 GPC 谱图

对相对粘度的贡献。在无限稀时,这个比值就是特性粘度[η]

$$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c=0} = [(\eta_r - 1)/c]_{c=0}$$
$$= [(\ln\eta_r/c)]_{c=0} \tag{10-24}$$

实际操作时,测定几种浓度下的相对粘度,将(10-24)式中的任一种量对浓度作图,外推到无限稀,即得[η][1]值。

10.3.7 凝胶渗透色谱

凝胶渗透色谱(GPC)(Moore,1964)的发展,使高聚物分子量分布的测定发生了革命(Yau 等,1979;Janca,1984)。它是一种液体色谱分离技术,色谱柱中装填了固体的多孔凝胶,聚合物分子尺寸不同,对凝胶孔的渗透程度也不同,因而得到分离(所以也可用"尺寸排斥色谱"这个更普遍的术语)。当溶剂流经柱子时,较大的分子首先从柱中淋洗出来,随后是较小的分子。淋洗液中聚合物的浓度用适当的检测器测定,如折光指数、UV 或 IR 等。图 10-4 就是典型的 GPC 谱图。

• p. 678 •

10.3.7.1 设备

主要设备是以起分离作用的凝胶为固定相的液体色谱仪。图 10-5 是典型的高效

1) 原文为 η。——译者注

(HP)GPC 的框图。这方面的新进展包括：凝胶品种的多样化，更广泛地适用于各种聚合物和溶剂；溶剂输送系统的改进和耐高压的部件，以及检测器的类型增多和灵敏度提高。为了防止分子量测定中出现明显的偏差，溶剂的流速必须恒定并具有复现性，这是特别重要的。经过这些改进，整个聚合物的分子量和分子量分布[1)]的测定在一小时内就可以妥善地完成。

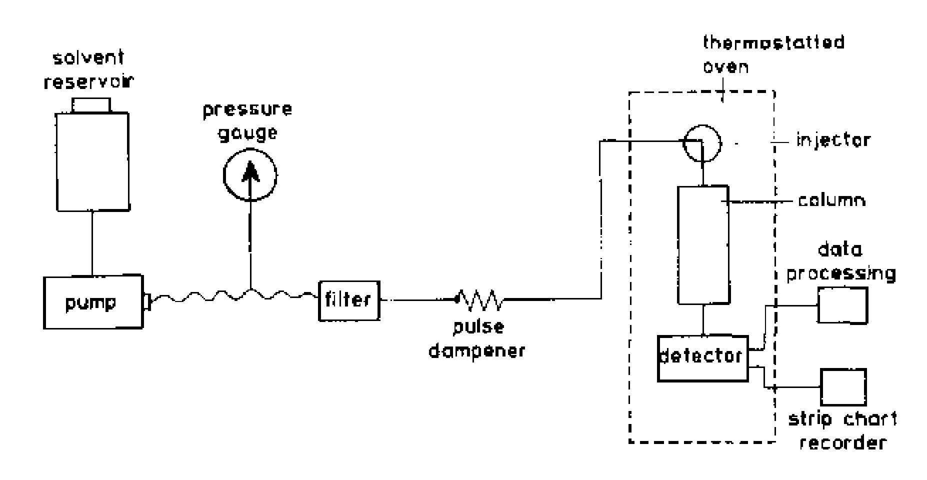


图 10-5　典型的高效(HP)GPC 仪

10.3.7.2　固定相和溶剂

选择固定相是个关键，因为就靠它起分离作用。为了在较广的分子量范围有分离效果，生产者要控制每种载体的孔径分布。凝胶在溶剂中只能微微溶胀，若凝胶吸收溶剂太强，则难以保证固定相的完整，这点很重要。对于合成的有机高分子，最常用的固定相是 Styragels[R] 和 μ-Styragels[R] (Waters Associates)就是交联聚苯乙烯树脂微球。后者是微米级的微球，它大大地提高了分辨率和进行分析的效率。常用于这些树脂的溶剂有四氢呋喃(THF)、氯仿和甲苯；对那些需用热溶剂的材料，常用邻二氯苯。

10.3.7.3　检测器

GPC 可以配各种不同检测器。最常用的是测量溶剂与色谱柱淋出液间的示差折光指标测量(DRI)检测器。DRI 检测器的优点是其应用面非常广，当溶质和溶剂的折光指数差距越大时，灵敏度也越高。其缺点也就是灵敏度相对地较低，以致低浓度的溶质测不出来。对于带有生色团的聚合物，GPC 仪也可配用固定或可调波长的 UV 和 IR 检测器。UV 检测器非常灵敏，比 IR 检测器较为常用，两者存在的问题都在于要找到一种能透过入射光的溶剂。所有这些检测器都是测量聚合物的重量浓度。这里假定折光指数与分子量无关(DRI 检测器)，而且在整个分子量范围内每克聚合物所含生色基团是恒定的(对 UV 和 IR 检测器而言)。因此在多组分聚合物中，整个分子量范围内聚合物组成恒定是很重要的。

• p. 679 •

近来，GPC 与浓度检测器及分子量检测器两者联用已取得成功。要使联用收到良好效果，分子量测定必须快速地而且要在极少量溶质中能实现。这些要求导致粘度检测器和

---

1)　"分布"两字是译文中添补的。　　译者注

光散射检测器在这方面应用的发展。由 Ouano 和 Kaye(1974)开发的小角激光散射(LALLS)光度计已由 Chromatix 公司商品化(KMX-6),它是由一个穿流样池和激光源组成的。从样池测到的光散射是溶质的浓度和分子量两者的函数,若另一个检测器如 DRI 与 LALLS 在线连接,则整个谱图从头到尾各数据点溶质的绝对分子量都可以测定。用粘度检测也可得到类似的结果。粘度检测器初期存在噪声问题,现已因发展了毛细管桥式粘度计而解决了,Viscotek 有产品。将它与浓度检测器连在一起,整个谱图的分子量都可以计算了。

10.3.7.4 标定

通常 GPC 并不与分子量检测器联用,在这种情况下,必须通过标定以确立一定保留体积处的淋出峰与用绝对方法测定的分子量之间的关系。采用分子量标准样品是简单易行的办法,这种经过分级且分子量分布很窄的标样可做出一条明确的标定线:就是淋洗时间或"保留体积",V 作为分子量的函数:$V=f(M)$。例如聚苯乙烯和聚(氧乙烯)标样各种分子量大小不同的都有现成商品。但因为相同分子量的不同聚合物分子链的尺寸大都不一样,而分离过程是以分子尺寸为基准的,故这种方法只有在同样的聚合物和溶剂体系中才有效。大多数聚合物没有现成的标样,所以有时用相对于标样(一般为聚苯乙烯)的表观分子量来记录分子量的数据。此外,又已经证明保留体积与流体力学体积$[\eta]M$ 成正比(Grubisic 等,1967),于是在给定溶剂和温度下,不同成分聚合物的尺寸在同一套色谱柱上可有一条共同的 $\log[\eta]M$ 对 V 的标定线。这就是用得最普遍的"普适"标定法,在文献中已得到公认。其有效性是以 Flory-Fox 方程(Flory 和 Fox,1951)为理论基础的。该方程证明$[\eta]M$ 这乘积是与旋转半径(r_g)成正比的。这个尺寸参数决定了在 GPC 分离过程中高分子间凝胶孔内渗透的程度。

10.3.8 场流分级法

· p. 680 ·

场流分级(FFF)是一种与 GPC 相似的分离方法,但其作用机理不同[见 Cooper (1989)中一篇极好的摘要]。在 FFF 中主要的分离部件是一个溶液穿流的沟槽,分子在其中受到外加场效应或梯度的作用而分离。沟槽内的流型是这样的:低流速区靠近沟槽的一个壁,通过进样阀,样品从沟槽头部注入液流中。外加场效应驱使高分子流向积累壁那一边。施加外场再稍等片刻(一般是几秒钟),使之达到稳态后,就是分子受扩散作用而离开槽壁与受场效应驱使而流向槽壁的运动达到平衡。这时让溶液开始流动,分离过程也开始了。分离作用依赖于分子被驱赶到靠近槽壁低流速区的不同深度。紧靠槽壁处液流速度非常低,结果紧挨槽壁的组分顺流运动非常缓慢,而最后流出。一般随着分子量的增大,受到外场的力越大,驱使着分子量较高的分子更加紧靠槽壁,所以 FFF 与 GPC 不同,分子量较高的分子比分子量低的分子后淋出。图 10-6 是 FFF 沟槽的示意图,其中画有流型(Cooper,1989)。

可以导致大分子分离的场和梯度包括沉降场、电场、温度梯度和交叉流或液流梯度。对合成的有机高分子最有用的方法是热场流分级(TFFF),在沟槽的一面以铜板作为加热器,而另一面为冷板。

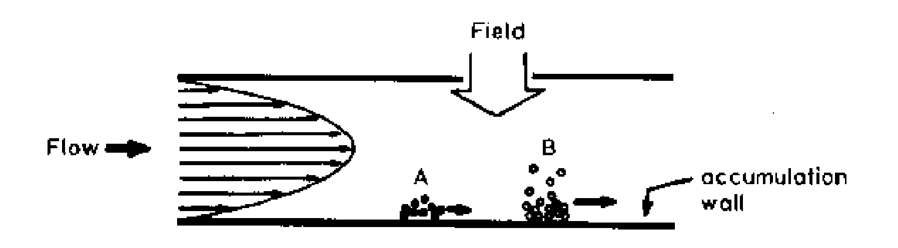


图 10 6　FFF 沟槽结构和流型

溶质的保留特性一般用保留比来量度：

$$R = V^0/V_r \tag{10-25}$$

式中，V^0 是沟槽的空体积，V_r 是保留体积，在热 FFF 中溶质对槽壁的压力用保留参数 λ_T 来描述

$$\lambda_T = D/D_T\Delta T \tag{10-26}$$

式中，D 是扩散系数，D_T 是热扩散系数，ΔT 是沟槽两壁间的温差。R 与 λ_T 间的关系(Giddings，1973)是

$$R = 6\lambda \quad (\lambda \ll 1) \tag{10-27}$$

$$R = 6\lambda - 12\lambda^2 \quad (\lambda > 0.05) \tag{10-28}$$

实验结果说明，对给定的聚合物类型 D_T 与分子量无关(Schimpf 和 Giddings，1987)，D/D_T可写作：

$$D/D_T = A'M^b \tag{10-29}$$

式中，A'和 b 对每一种聚合物-溶剂体系是常数。(10-29)式给出了保留参数与溶质分子量的关系。

• p. 681 •

与 GPC 不同，FFF 的保留值不完全依赖于分子尺寸，还依赖于影响 D_T 的特定溶质-溶剂相互作用。已经发现聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯具有相近扩散性(D)(流体力学体积)的样品虽然用 GPC 无法分离，接近于分辨基线，而用热 FFF 就分离成功了(Schimpf 和 Giddings，1987)。

FFF 在聚合物分子量表征中是一个用途极广的方法。它有一个限制就是所需样品相对地少(<1mg)，而且这种技术近年才开始广泛应用，现有文献仅仅基于少数实验室的结果。

10.4　振动光谱法

振动光谱法特别是红外(IR)已经广泛地应用于研究高分子。IR 和拉曼光谱可测定聚合物的化学组成，并往往能提供链结构、支化度、空间规整度、几何异构性、构象、结晶度和端基类型的信息。

10.4.1　基本原理

分子的总能量是移动、转动、振动及电子能量的总和。只要入射线的频率 ν，根据公式 $\Delta E = h\nu$，符合能量跃迁就可以发生不同能级间的跃迁，式中 h 是普朗克常量，若用波长 λ

来表示则.

$$\Delta E = h(c/\lambda) \tag{10-30}$$

式中,c 为光速。最常用的单位是波长的倒数,$1/\lambda$ 或称波数 ν(cm^{-1})。红外光谱就是波长为 2—25μm 之间的电磁谱,它相当于 5000—40cm^{-1}。

当 IR 射线通过样品时,相当于分子中振动变化的某些频率被分子吸收了。为了发生这种现象必须要有入射线与振动能级间相互作用的模。这种相互作用的模是由振动引起的振荡电偶极子,它与电磁辐射的振荡电场相互作用。只要分子在振动中产生偶极矩变化,分子振动的每个自由度都发生 IR 吸收。显然,对有着许多振动自由度的大分子可以看到许多红外谱带。因为每个分子具有特定的能级组,吸收谱就是分子中官能团的特征。例如,碳-碳三键(—C≡C—)的吸收区在 2300—2000cm^{-1},而双键 (>C=C<)较弱,其吸收区在较低频率处,1900—1500cm^{-1}。而且振动与整个分子有关联。在检测中这些"指纹"谱带可用来作为特定分子所独有的完整的谱图。虽然 IR 和拉曼光谱都是由同样的物理现象所产生的,原子的振动服从量子力学所制约的振动能级间的跃迁,但入射线和样品间的相互作用是不同的。在 IR 光谱中样品受到多色辐射的照射,特定频率的射线被样品吸收并被检测。在拉曼光谱中,样品是受单色光(一般为可见光)照射后产生同样频率的弹性瑞利散射或产生稍高及稍低频率的非弹性拉曼散射。

· p. 682 ·

拉曼、IR 和瑞利散射的区别示于图 10-7。在 IR 光谱中,能量由一个激活的分子从基态 ν_0 进入较高的振动能级 ν_1 所吸收。而瑞利散射是一个分子吸收了可见区的光线又立即发射出同样波长的辐射,表现为在跃迁到一个假设的能级上又从这里弛豫。但是,如果激活以后弛豫在振动能级 ν_1,这样发射的光比吸收线的能量低些,反过来,若从 ν_1 激发到一个激发态而后弛豫在基态 ν_0,则发射线的能量高于入射线,后者称反斯托克斯(anti-Stokes)现象,它比前者即斯托克斯现象要少得多,因为多数分子处于基态,实验中经常测量的是斯托克斯线。拉曼光谱与 IR 互补,因为后者需要整个分子偶极矩发生变化,而前者与分子的偏振度的变化有关,因此将 IR 与拉曼比较可知两种光谱中虽有着许多相同的频率,但也有许多在 IR 谱上可找到而在拉曼光谱中没有的,反之亦然。例如,二硫化碳分子的对称伸张模在红外中就无活性,因为不存在电荷中心的净位移,但在拉曼光谱中有活性,因为化学键上电子电荷存在着净偏振。总的来说,对于极性官能团,例如羰基和羟基等,IR 会产生强的吸收带;而非极性的官能团,例如碳-碳双键和二硫键(—S—S—)等拉曼谱图上有明显的谱线。

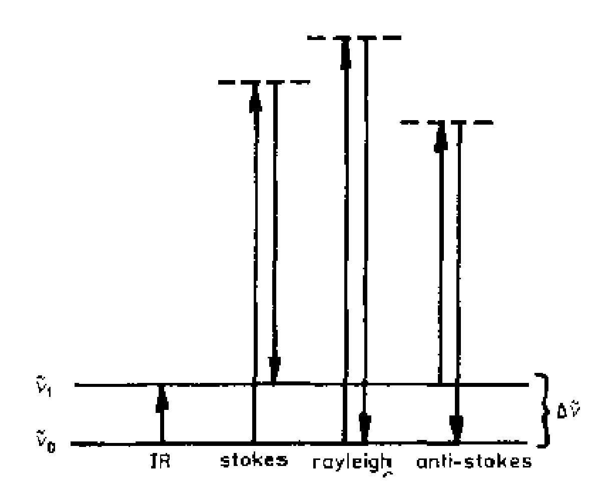


图 10-7 IR、拉曼和瑞利散射间区别图解

10.4.2 设备

红外光谱仪有三个主件:IR 辐射发生器,单色器和检测器(见图 10-8)。IR 辐射源有

·根加热到 1200—1500℃的丝或棒，加热元件可以用镍铬合金丝、碳化硅棒(Globar)或Nernst 灯，它是钇、锆和氧化钍的混合物。分光计的色散元件将入射的黑体辐射分解为分频率。早期的设备用棱镜，现代设备配置衍射光栅。大部分检测器是按热电偶的原理操作的。入射光使热电偶接点升温而产生电位差，它随温度升高而增大。光束经一个斩波器转换产生交流信号而不是直流信号。

• p. 683 •

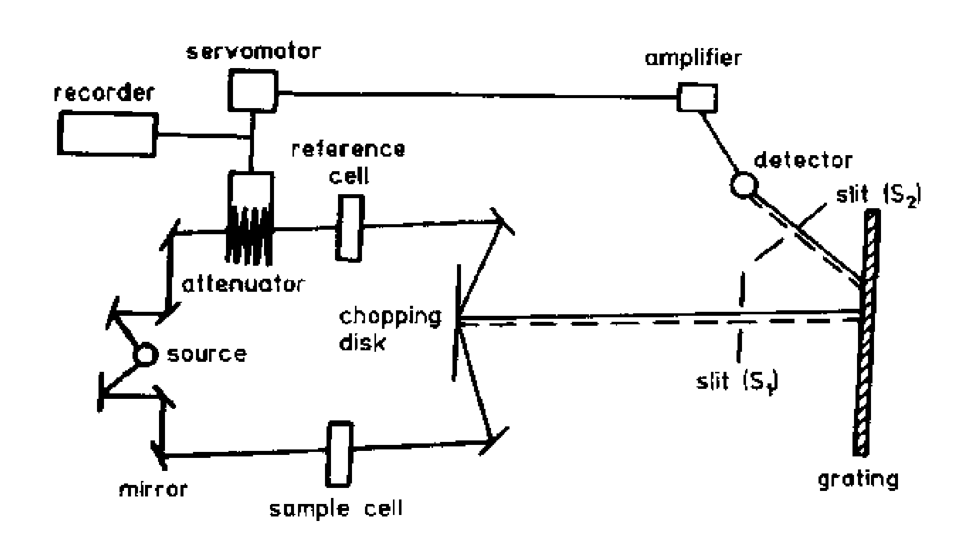


图 10-8 光栅红外光谱仪的方框图

图 10-8 展示了一台典型 IR 光谱仪的简图。从光源发生的光劈裂成两束相等的入射光，其一通过样品池，另一束通过参比池。两束光再通过斩波器，使它们在时间上交替地通过狭缝 S_1 而到达单色器(光栅)，光栅缓慢地转动把各种频率输入检测器。如果辐射波被吸收了，交替的较弱或较强的光束产生了一个脉动或交流电流从检测器到放大器，信号的 ac 部分被放大，参比光束的强度与样品光束相匹配，尽剩的谱线一般以透射百分率作为频率(以波数为单位)或波长的函数而记录下来。

• p. 684 •

自从采用傅里叶变换(FT)IR 光谱，灵敏度得到了极大地提高。在聚合物分析中这特别有用，聚合物的谱图往往宽而弱，经常着眼于分析低含量的成分，例如端基测定就是。FT-IR 光谱仪采用 Michelson 干涉仪(简单图示于图 10-9)对从光源发出的所有频率都同时起作用，不像扫描仪那样只对个别频率起作用。Michelson 干涉仪中有两个相互垂直的镜子，其一是固定的(镜 1)，另一个在它和光源间的轨道上作等速移动。从光源发出的光经过准直透镜劈裂为两相等光束。光束由镜 1 和镜 2 反射并复合，如果两镜与光束劈裂器等距离，当它们折回时是同相的就得到相长干涉，但是若镜 2 离得远些，则复合

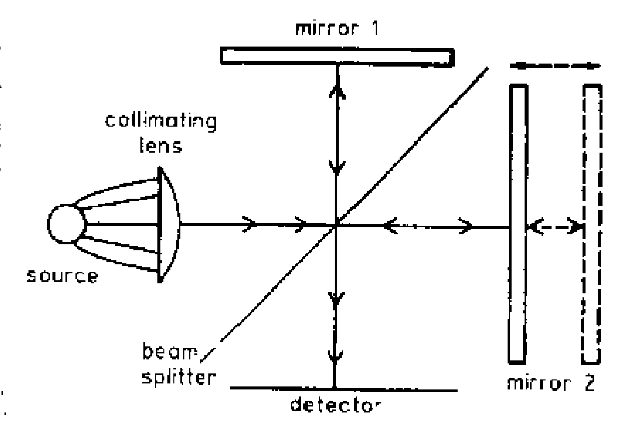


图 10-9 Michelson 干涉仪简图

光束到达检测器时不同相就得到相消干涉。光路变化时单色光产生余弦波，因为镜子是连续运动的，镜子每运动四分之一波长，信号发生从强到弱的振荡，在使用宽谱带光线时，在检测器上所见到的输出就是每种频率光线所产生的余弦振荡的总和。输出时间范畴信号是一个干涉谱，用傅里叶变换可将它转换为红外光谱。

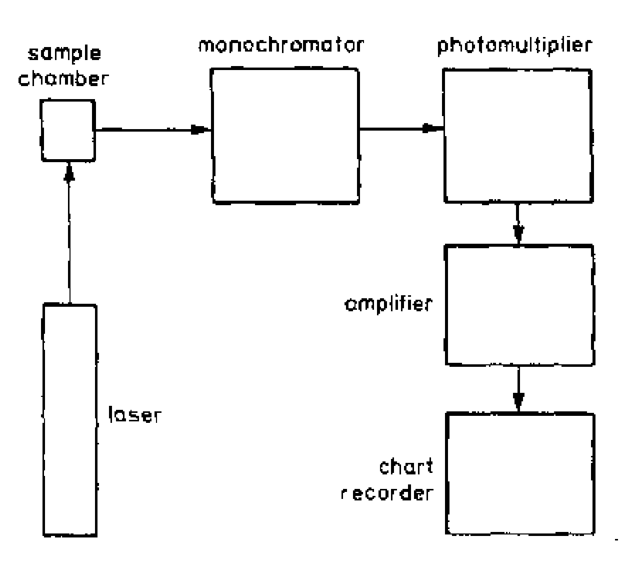


图 10-10 拉曼光谱的框图

拉曼光谱的实验装置如图 10-10 的方框图所示，是比较简单的。必要的部件包括一个光源，一个照射样品的仓，一个光色散系统将弹性散射光的强信号与弱的非弹性散射拉曼信号分解开，一个检测器，一个放大器和一个记录器。因为拉曼散射效应是非常弱的，只能产生很少量的非弹性散射，故需要像激光那样的强光源，才能产生足以检测的信号。为了检测派生散射光子的低水平，需要高性能的光电倍增管。由入射光子在光电倍增管发生的电脉冲被 DC 放大器或脉冲计数系统放大，散射光强作为波长或频率的函数而记录下来。

10.4.3 取样

IR 和拉曼两种方法对样品的要求明显的不同，这是两者的性质决定的。IR 光谱包括光透射过程，所以对样品和样池的透明度要求较高。而拉曼光谱是光散射方法，样品的形式较为不重要。测红外的样品可以制成溶液，用热压或溶剂铸膜压入一个透明的盘中，如 KBr(IR 可透)等材质所制，或者在适当的材料中，如石蜡油(Nujol)等，分散成浆液。因为溶液的 IR 光谱只有装在能透过有关 IR 谱带的样池中才能测出来，所以样池只得采用贵重的、吸湿的而易碎的材料如 NaCl，KBr 或 CsI 等。同样，溶剂也必须对所研究的谱区有较好的透明度，在 FT 光谱中可用扣底技术使这个问题得到一定的缓解。

· p. 685 ·

与 IR 光谱不同，聚合物的拉曼光谱一般可用未经处理的样品来测定。这一点很重要，有时在光谱分析前不希望材料采用预处理，例如研究材料的热历史效应等。测拉曼的样品可以是不透明的，样池可以用玻璃的，因为激发光源是可见光。粉末可以装在玻璃毛细管中也可压成小片。

10.4.4 其它方法

10.4.4.1 衰减全反射法

有些材料不能产生良好的红外透射数据，可用另一种方法就是衰减全反射(ATR)或称内反射光谱。这个方法是基于全部内反射的现象。将样品与一个高折光指数棱镜的反射面紧贴，使之形成良好的无界面干扰线的接触，由于样品和棱镜的折光指数不同，可以找到入射线的临界角，在样品内产生全内反射。ATR 光谱与透射光谱的差别很小，因为波

长越大透入越深，所以在波长较长处吸收谱带强度较高。那些用传统的透射 IR 光谱很难测定的材料如纤维、涂料和织物等用这种方法可以得到好的谱图。这方法的优点是光束只在样品的表面几微米深度取样，因而涂层表面的光谱比本体相增强了。ATR 是最普通的表面取样 IR 技术，当然还有一些别的方法，如正镜面反射、掠射角反射和漫反射等已在特殊场合应用(Vidrine 和 Lowry1983)。商品 IR 光谱仪上的 ATR 配件也有成品。

10.4.4.2 *光声光谱法*

光声光谱(PAS)可用于那些不能用常规方法制样的样品的 IR 谱测定，或者用于测定样品的表面及深度剖面。这方法的机理是光声效应，即某些材料受到调制光照射时能够发出可听到的声音。若样品间歇地暴露在调制光下，则样品表面和靠近样品处的空气便间歇受热。空气的间歇膨胀形成一个压力波或声音而放射出，若用一个扩音器来检测样品所发射的声音，它可直接与样品表面所吸收的能量相联系。运用 FT-IR 光谱仪，并利用它的测量效率高，可以克服光声扩音元件所固有的灵敏度低的困难，便可适时测得谱图。PAS 的优点是对表面形态不甚敏感。

10.4.5 应用

10.4.5.1 *成分分析*

• p. 686 •

红外光谱最广泛地应用于聚合物成分的表征。通过特定官能团在特征频率处有吸收谱带的现象，从谱图中看到的基团频率可以鉴别聚合物的组成。一些典型的基团频率集中示于图 10-11。按基团分类后，又将每种官能团的特殊类型分解成小区，可进一步做结构鉴别。例如含羰基的化合物在 IR 谱图的 1870—1540cm^{-1}区呈现一个强的伸张吸收带。对于非共轭的脂肪酮，其羰基伸张谱带处于 1705—1750cm^{-1}范围内。而且，由于分子中基团的独特排布，还有从相邻基团偶合而产生的附加谱带，整个谱图可以看成是特定聚合物结

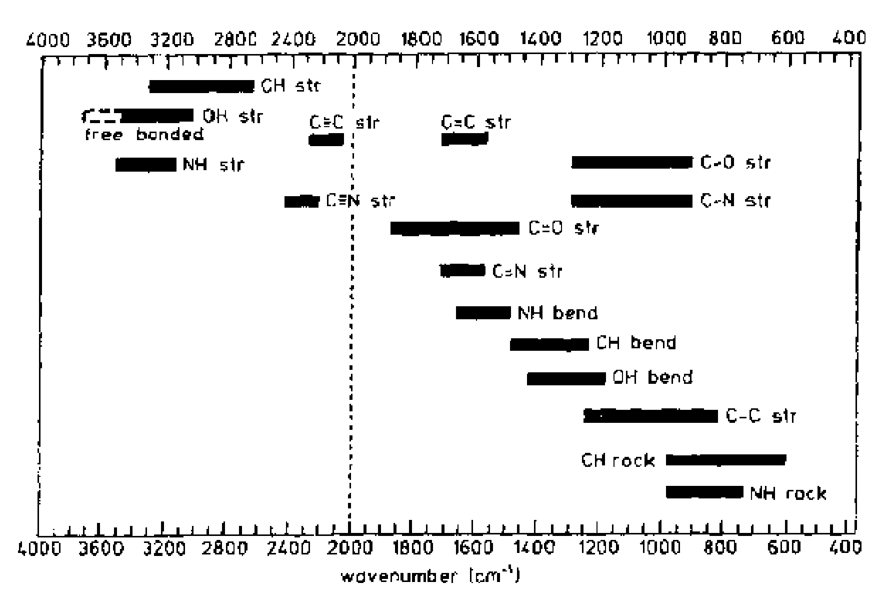


图 10-11 一些红外基团频率

• p. 687 •
构的指纹。Sadtler Research Laboratories 和 Aldrich Chemical Company 都出版了已收集的谱图,同时大部分设备厂都提供了与数据系统相容的数据库。用于成分分析的一个典型红外谱图示于图 10-12。用于鉴别丙烯腈/丁二烯/苯乙烯三元共聚物(ABS)各组分的特征频率均在谱图上作了标记。$2237cm^{-1}$峰属于碳-氮三键的伸张模,它代表丙烯腈的成分,$966cm^{-1}$吸收峰是丁二烯成分中碳-碳双键伸张(反式)模,而 $1602cm^{-1}$峰来自苯乙烯组分的芳香环。

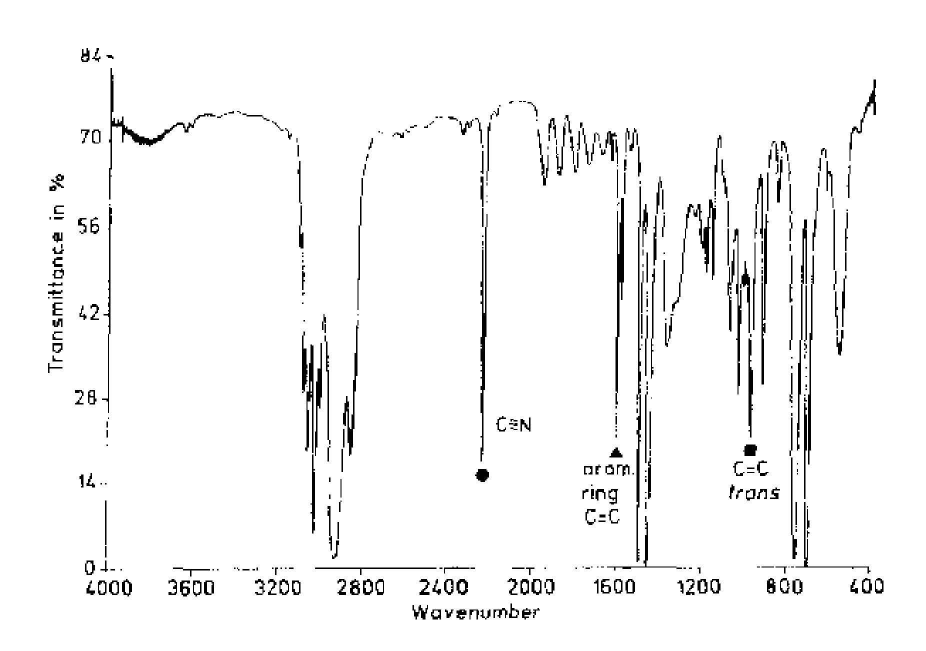


图 10-12 丙烯腈/丁二烯/苯乙烯三元共聚物(ABS)的红外谱图
图中记号:●丙烯腈;■丁二烯;▲苯乙烯

通常,从 IR 谱图鉴别材料的第一步是查找特定官能团,最方便的是从谱图的高频率端开始,此处重叠谱带较少。例如图 10-12 谱图中腈基的谱带很突出而易于辨认。待得到足够的信息以推测结构时,就可与数据库的谱图对照。如果 IR 谱图数据库是包括在设备的软件中的,则可以用计算机来进行未知谱图对比查询。

IR 也可用来确定聚合物中是否发生了化学变化,聚(2,6-二甲基-1,4 亚苯基氧)或称聚二甲苯醚(PXE)(12)经过溴化反应,可以变成高达 100%的一溴化聚合物(White 和 Orlando,1975):

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 Br n

12 13

图 10-13 表示 PXE 均聚物(a)和含有 50%一溴代苯环的共聚物(b)的 IR 谱图。谱图有明显的变化。溴化物的谱图有 1400,1171 和 $962cm^{-1}$等新谱带。它们分别归属于新的芳香环 C=C 伸张振动($1400cm^{-1}$),一个新的 C—O 伸张振动在 $1171cm^{-1}$和新增的芳香环的 CH

在平面外的位移吸收峰 962cm^{-1}。C—Br 吸收峰可能在 400cm^{-1}看不清了。虽然用 IR 可以作溴化度的定性分析,但定量测定采用湿化学分析或^{13}C NMR(Williams 等,1990)(见有关 NMR 章节)更为方便。

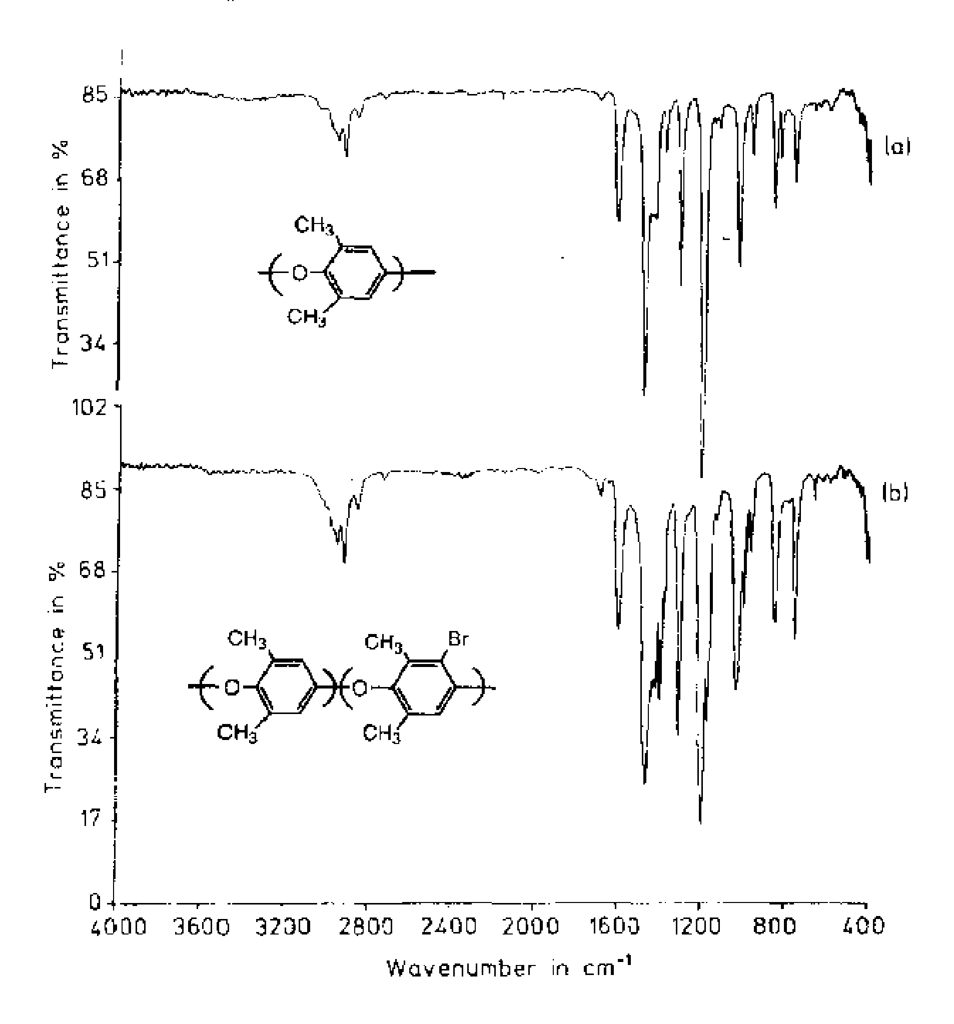


图 10-13 红外谱图:(a)聚(2,6 二甲基 1,4-亚苯基氧)(PXE)和(b)50%一溴化芳香环的 PXE 样品

制备测拉曼的试样很简单,因而掩饰了测定聚合物拉曼光谱经常遇到的困难。问题就在于当试样强烈吸收激光束时,会导致材料发生光解或热解而迅速破坏。即使是弱吸收也会出问题,因为派生的荧光射线往往呈现强的背景而干扰了对拉曼光谱的观察。而荧光往往来自于聚合物中的杂质或添加剂,克服这问题的方法之一是将样品在激光下热炼直到背景衰变到满意的水平。若这样还不行,或这样做对聚合物产生不良影响,就必须采取精制步骤。

• p. 688 •

如上所述,拉曼光谱对非极性基团如烃类的表征是特别有用的。例如 1,3-丁二烯的聚合产生 1,2 或 1,4 加成物。在 1,4 加成时,生成的烃又可能是顺式或反式异构体,聚合物的物性很大程度取决于单体单元 14,15 和 16 的分布。顺 1,4-(14)和反 1,4-聚丁二烯(15)以及 1,2 聚丁二烯中的乙烯基(16)的拉曼 C=C 振动模是完全可分辨的。所以能用拉曼光谱表征丁二烯橡胶的组成(Cornell 和 Koenig,1969)。图 10-14 是用几种不同聚合

$$
\begin{array}{c} -CH_2 \quad\quad CH_2- \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad\quad H \end{array} \quad cis\text{-PBD}
$$

14

$$
\begin{array}{c} -CH_2 \quad\quad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad\quad CH_2- \end{array} \quad trans\text{-PBD}
$$

15

$$
\begin{array}{l} -CH-CH_2- \\ \ \ | \\ \ \ CH \\ \ \ \| \\ \ \ CH_2 \end{array} \quad 1,2\text{-PBD}
$$

16

方法制备的四种聚合物在拉曼谱图上C=C伸张区的放大，它们的结构单元的组成迥然不同。1639cm^{-1}谱带来自乙烯基16，而1650和1664cm^{-1}谱带分别代表顺-和反-PBD的14和15结构。谱图清楚的显示用钠进行阴离子聚合时产生大量(16)[1][图10-14(d)]而乳液聚合物主要含有反式单元(15)[1][图10-14(a)]。

· p. 689 ·

值得注意的是，结构(15)中对称碳-碳双键的伸张振动是不显红外的，所以对这种聚合物作IR分析时必须用其它方式。CH平面外振动在910，967和740cm^{-1}的红外吸收峰分别来自结构16，15和14，Silas等(1959)曾用它们测定这些聚合物中的未饱和基团分布。

10.4.5.2 端基和支链

聚合物链的端基一般与主链的重复单元在结构上有明显的不同。光谱方法如IR可用于鉴别端基和/或作定量测定。例如，聚乙烯的IR谱(Snyder，1967)显示的峰归属于所含乙烯端基(图10-15)。在分析时为了看清端基，要用厚点的膜以增强那些强度较低的峰。同样，PXE(12)(White和Loucks，1984)，聚(2-甲基-6-苯基-1，4-亚苯基氧)(17)(White和Klopfer，1972)和聚(2，6-二苯基-1，4-亚苯基氧)(18)(White和Klopfer，1970)的羟端基都曾用FT-IR分别测定3610，3554和3550cm^{-1}的羟基峰，聚合物是溶解在二硫化碳中的，并将谱图与羟基已被乙酐基取代的聚合物在相同浓度下的谱图对比。

· p. 690 ·

$$
\left[O-C_6H_2(CH_3)(C_6H_5) \right]_n
$$

17

$$
\left[O-C_6H_2(C_6H_5)_2 \right]_n
$$

18

若能取得含极少或没有支化的高分子量聚合物，它的谱图中只有聚合物基本谱峰，在

1) 这两处原版分别印为(11)和(10)，译文根据文章内容分别改为(16)和(15)。——译者注

测定同类样品的端基或支化度结构时，可从谱图中将前者扣除，以达到增强效果。例如图 10-16 就是从低密度聚乙烯膜的谱图中扣除高密度聚乙烯谱峰后，所得净剩的谱图可以测定聚乙烯中所含甲基(Siesler 和 Holland-Moritz，1980，p. 180)。

10.4.5.3 定量分析

• p. 691 •

吸收度 A 是红外光谱中所测定的量：

$$A = \log(I_0/I) \tag{10-31}$$

$$\log(I_0/I) = k_a bC \tag{10-32}$$

式中，I_0 为入射光的强度，I 为透射光强度。Beer-Lambert 定律[(10-32)式]给出了测定值与分子浓度的关系，式中 k_a 是分子的比吸收度，b 是样池光路长度(cm)。实际上，最常用的方法是将含有某成分的未知试样与具有该成分已知量的标准样作对比。

$$\frac{A_1}{A_2} = k\frac{c_1}{c_2} \tag{10-33}$$

对于聚合物，必须特别注意，应选择仅仅在组成上与被分析的试样有差别的样品作为参比，因为结晶度、序列分布等都影响谱图中谱带的强度。

拉曼信号的强度取决于样品各方面的性质，例如折光指数、荧光以及一些设备因素。虽然用拉曼作定量分析存在困难，采取

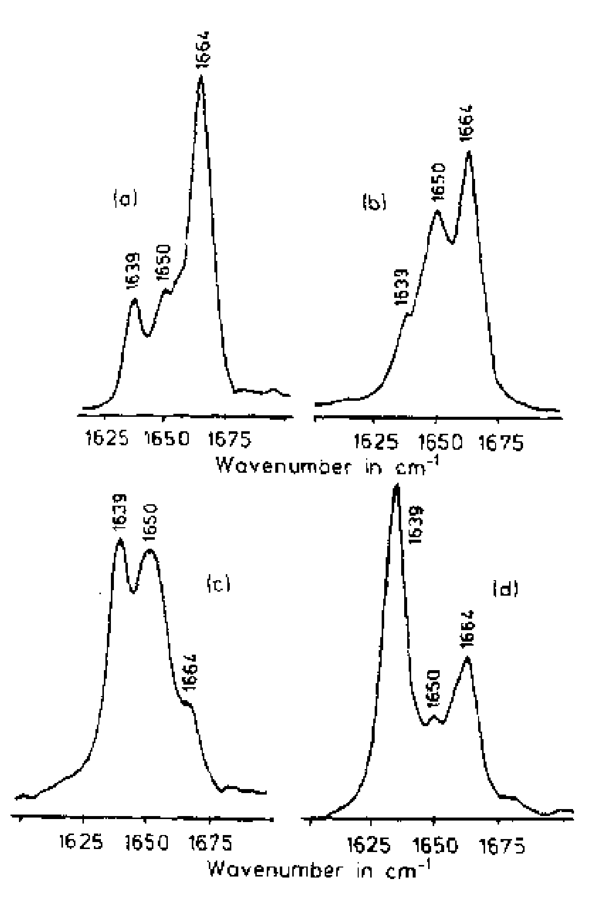


图 10-14 不同聚合条件下制备的聚丁二烯橡胶的拉曼光谱(C=C 区)：(a)乳液聚丁二烯(21%顺式、59%反式，20%乙烯基)；(b)锂聚丁二烯(36%顺式、47%反式，17%乙烯基)；(c)液体聚丁二烯(41%顺式，16%反式，43%乙烯基)；(d)钠聚丁二烯(17%顺式，26%反式，57%乙烯基)。(部分再版已得到 Cornell 和 Koenig 允许，1969。美国化学学会版权 1969.)

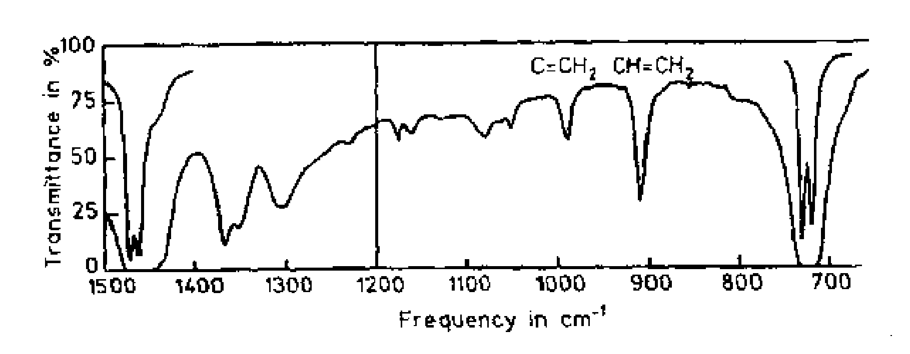


图 10-15 显示乙烯端基的聚乙烯红外谱图
(已获准从 Snyder，1967 再版，美国物理研究所版权)

IR 光谱中同样的相对谱带比方法，还是可以测定共聚物组成的。

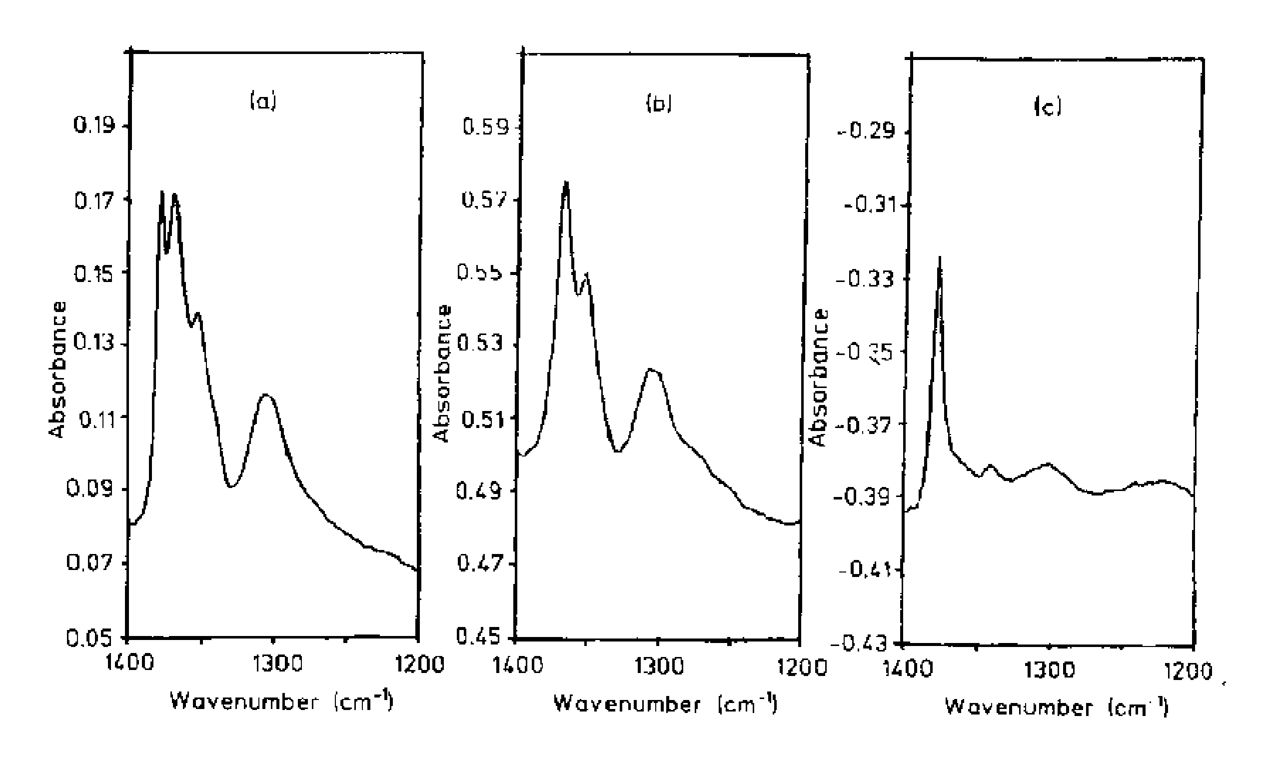


图 10-16 IR 谱图：(a)低密度聚乙烯膜，(b)高密度聚乙烯膜，(c)差谱(a)－(b)
(已获准从 Siesler 和 Holland-Moritz，1980，p. 180 翻印，版权属 Marcel Dekker，Inc.)

10.5 核磁共振波谱法

核磁共振谱(NMR)是观察聚合物链中各种结构特征极有力的方法。自从 Bovey 和 Tiers 首先发表聚合物的高分辨 NMR 谱(Bovey 等，1959)以来，数千篇用 NMR 研究聚合物的文献已问世。早期的研究集中在^{1}H NMR。60 年代后期随着一系列技术发展，出现了高分辨的^{13}C NMR。最初是 Schaefer(1969)报道的，随后用这方法分析聚合物微结构的报告大量涌现。

NMR 研究可得到特别详细的链结构信息，例如，能够分辨五单元结构(五个单体单元)的空间排列并非罕见。除了分子链的规整度以外，NMR 可用来鉴别和测定组成、端基、共聚单体系列、支化度和链缺陷，更有利的是 NMR 作定量分析时不必要响应因子，因此，每个共振波下的面积直接与产生这种信号的核子数成正比，这时就可得到数据。

10.5.1 基本原理

NMR 现象来源于核子的磁性。某些原子核具有自旋角动量，在磁场中它形成不同的自旋态。核子可有 $2I+1$ 个不同的能态，其中 I 是自旋量子数，其值可以是零、半整数或整数。$I=0$，包括所有原子序数和原子量两者都是偶数的核子，例如^{12}C 和^{16}O，这类核子没有磁矩，因而不呈现 NMR 现象，理论上所有其它核子都可用 NMR 观察到，对于高分子化学家，很幸运的是^{1}H 和^{13}C 都是 $I=1/2$ 的核子。

• p. 692 •

若将 $I=1/2$ 的核子置于磁场，H_0 中，它们只能取顺着或反着磁场方向两种自旋态。

两能级间的差距与磁场强度 H_0 直接成正比，符合以下方程：

$$\Delta E = \mu H_0/I = \gamma h H_0 \qquad (10\text{-}34)$$

式中，μ 和 γ 分别是核的磁矩和旋磁比。这两态的粒子数是按玻尔兹曼分布定律所给定的。因为它们的能量只差几个毫焦耳，较低自旋态的核子只是稍为多一点。核子好像是一个陀螺绕着磁场 H_0轴而旋进，其频率称为拉莫尔(Larmor)频率，$\bar{\omega}_0 = 2\pi\nu_0$。进行 NMR 实验时，施加适当频率的能量，以引发能级间的跃迁。图10-17描绘了一个 $I=1/2$的核子的两个自旋态。当核子受到与磁分量 H_1相对应，并垂直于磁场又满足 $\Delta E=h\nu_0$的条件，射频为 ν_0的电磁能辐照时，就形成了共振条件，出现了两能级间的跃迁。各种被测核子的拉莫尔频率 ν_0差别很大，就如在7.1T 静磁场中，对于^{13}C，$\nu_0=75MHz$；对于^1H 则为300MHz。

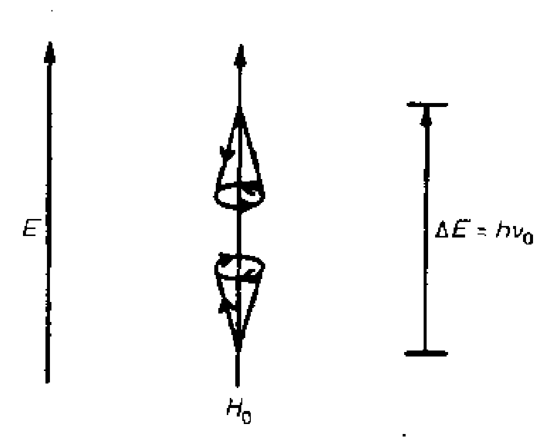


图 10-17 在磁场 H_0 中 $I = 1/2$ 的核子的两个自旋态

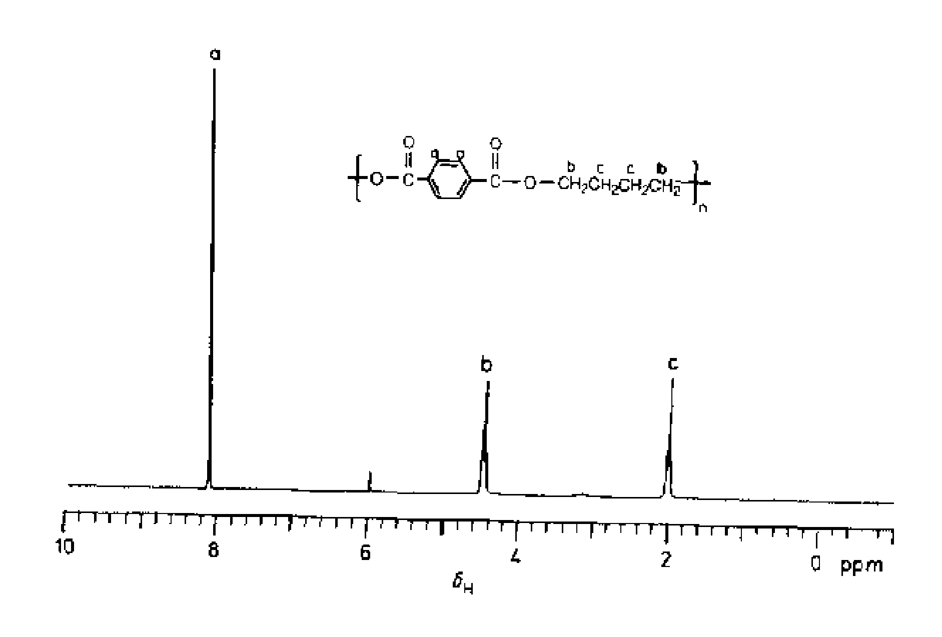


图10-18 聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯)的^1H NMR(200MHz)谱图

如果某一类型的所有核子(例如样品中所有的^{13}C 核子)都吸收完全相同频率的辐射线，则从高分辨 NMR 谱中得不到什么信息。但旋进频率往往不相同，其精确值取决于分子中每个核子所处的局部化学环境。例如，聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯)(PBT)的^1H 和^{13}C NMR谱(图10-18和10-19)中，每个不同类型的碳原子和质子都显示不同的峰。好在核子的峰位和"化学位移"一般都可以用取代基加和性计算法和模型体系来预测。化学位移采取从参比峰(一般为四甲基硅烷)开始测量的频率单位(Hz)来表示，通常都用每百万份中的份数(ppm)这无量纲单位来记录，其中峰位对磁场强度的依赖性已经约除了(Becker，1980)。

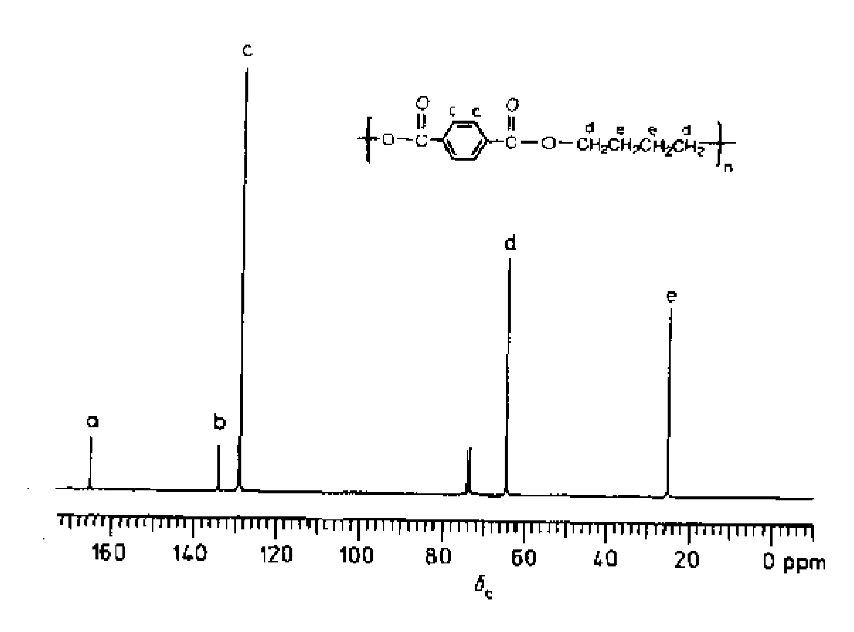


图10-19　聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯)的^{13}C NMR 谱图[1)]

·p. 693·

^{1}H 和^{13}C NMR 在研究高分子中都很重要，而这两种核子有着明显的差异。^{13}C 的回磁比(γ)只是^{1}H 的四分之一。因灵敏度与γ^3成正比，^{13}C 只有^{1}H 的固有灵敏度的1/64。而且^{13}C 的自然丰度只有1.1%，而相反^{1}H 几乎为100%。这样^{13}C 实验的相对灵敏度更低了，只有^{1}H 的1/6000。另一方面，与^{1}H NMR 相比，^{13}C NMR 的结构特征分辨率要大得多，^{13}C 的总化学位移范围约为^{1}H 的20倍。虽然^{13}C NMR 可获得大量信息，在60年代末傅里叶变换(FT)NMR(Ernst 和 Anderson，1966)发展以前，其应用仅局限在少数几个研究组。由于 FT-NMR 大大地缩短了光谱累积的时间，使低灵敏度核子如^{13}C 和^{29}Si 的观测变得容易多了。如今^{1}H 和^{13}C NMR 两者都是高分子表征中日常使用的工具。

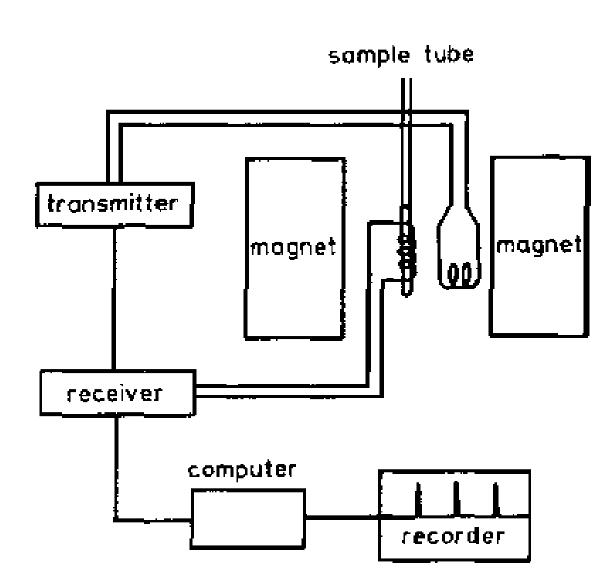


图10-20　NMR 谱仪的基本部件

10.5.2 设备

图10-20是一个大大简化了的 NMR 谱仪的框图。其基本部件包括一个磁场非常均匀的磁铁，一个射频(rf)源，一个检测样品吸收 rf 能的装置，一个显示谱图的记录器。早期的 NMR 系统采用永久磁铁或电磁体，新式的 NMR 谱仪采用超导磁体，它可产生高得多的磁场，其优点是使得谱图中谱峰的灵敏度更高，同时分辨率更高。

---

1) 原版中该图题为"Figure10-18. ^{1}H NMR……"，译文按文章内容修改为图10-19。——译者注

·p. 694·

rf 能源可以是一个控制在单一频率的晶体，或者是可用于一系列频率的频率合成器。NMR 谱中，形成共振条件的连续波(CW)方法采取改变静磁场 H_0或改变 rf 场 H_1的办法，对样品中核子的不同频率扫描。当每个核子进入共振状态，其感生电压在 rf 拾波线圈里放大，并直接将电压(峰强)对频率作图而记录下来。

傅里叶变换(FT)法是利用一个靠近 ν_0的短的 rf 脉冲同时激发所有频率。紧随 rf 脉冲之后，当自旋体再达到平衡粒子数分布时，信号(电压)作为时间的函数而检测。其图型称为自由感应衰变(FID)，见图10-21，是由谱图中每种频率成分按指数律衰变的正弦波所组成的。傅里叶变换(图10-21)所产生正频光谱与在 CW 实验中所得到的一样。FT 法的优点在于同时激发全部核子，而不是在核子频率区慢慢地扫描，节省了大量时间。这样只需几秒钟，就可作一条单线迹，而不像 CW 扫描那样要好几分钟。FT-NMR 还很适于将信号取平均，将数据作傅里叶变换以前，就可以收集到多个 FID。前面已经提及，FT-NMR 使信噪比得到了长足改进，这就引起了研究低自然丰度核子的强劲高潮，而且低浓度结构如聚合物的端基等也能检测了。

·p. 695·

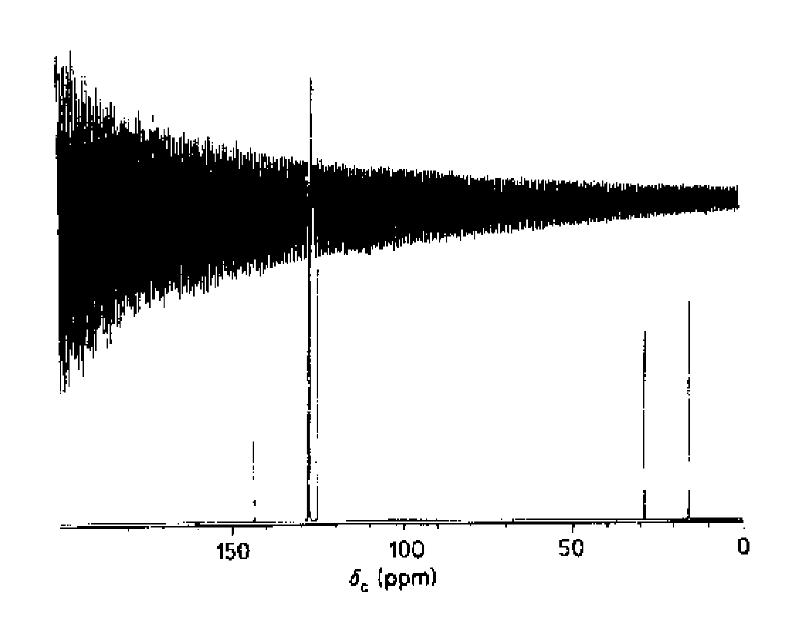


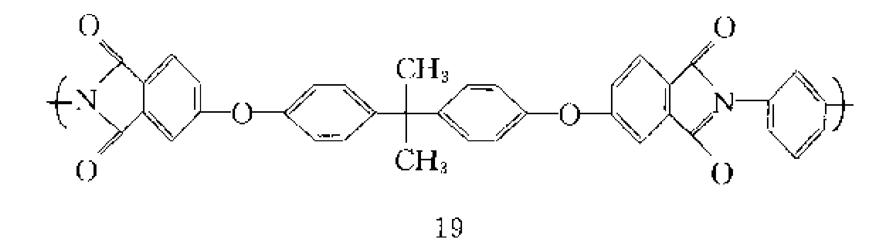
图10-21　自由感应衰变(FID)和傅里叶变换后的频谱

最近应用一些特殊的技术把高分辨 NMR 的研究扩展到了固态材料中(Fyfe，1983)，因而高度交联和不溶性的高分子也可以用那些在可溶性高分子表征中30多年来行之有效的方法来测定了(Komoroski，1986)。

10.5.3 应用

10.5.3.1 成分分析

NMR 特别是^{13}C NMR 是聚合物成分测定中不可缺少的工具。^{13}C NMR 最大的优越性是分子结构中每一个具有独特磁性的碳原子基本上在光谱中都可分解出一条谱线。例如，将 PBT 的^{13}C NMR(图10-19)与图10-22中聚酰亚胺醚(19)的谱图对比。考察这两个谱图，结构19的^{13}C 谱有18条不同的谱线，比起只有5条谱线的 PBT 结构来，特征碳原子多



19

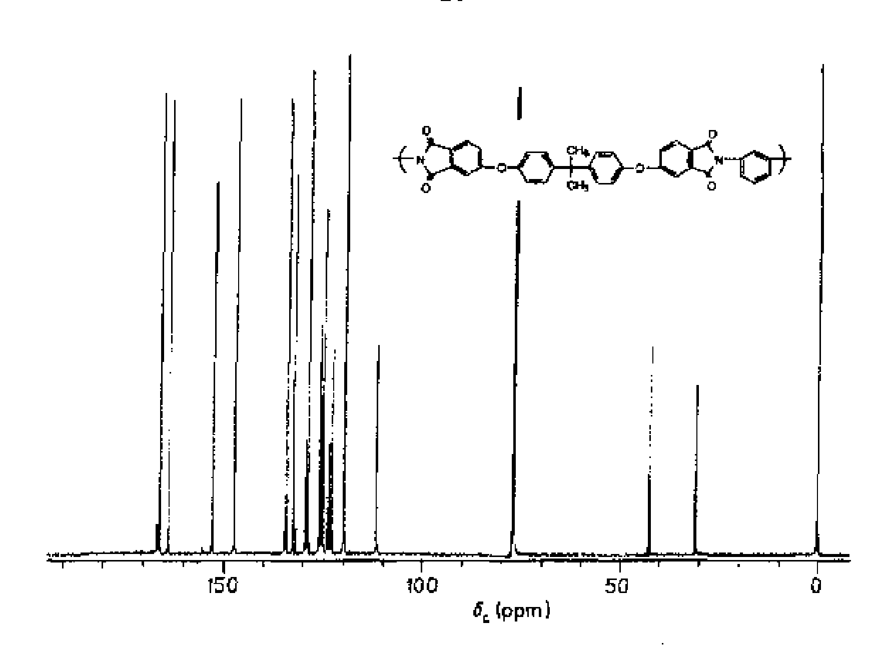


图10-22　聚酰亚胺醚的^{13}C NMR 谱(125MHz)

了不少，马上就可以推测出其结构。而且峰的化学位移还提供了分子中碳原子局部环境的信息。如图10-19中64ppm 的峰就是一个脂肪族碳原子带着一个氧单键(即醇或醚)的特征峰。图10-23就是常见的各种碳基团的化学位移。现在有许多详细收录了化学位移数据的文献集，使结构解释很方便。此外，有些^{13}C NMR 实验可以分辨次甲基(CH)、亚甲基(CH_2)和甲基(CH_3)中碳的信号，从而可对材料作进一步表征。

只要得到了谱图，高分子的单体单元结构即认定了，就可用 NMR 来测定材料的组成。只要能鉴别代表各成分的峰，就可将这种技术用于多种成分的体系中。不同的单体单元可能来自起初合成聚合物时两种共聚单体的加成，也可能是聚合物化学改性中产生的。第10.4.5节中所讨论的 PXE 的溴化就是后者的实例。图10-24就是溴化度57mol%聚合物的^{13}C NMR 谱，并在有关的谱峰处作出了标记。溴化度可这样计算：将谱峰 g 和 h 的积分面积直接对比，它们分别表示未溴化和溴化的芳香环；或用谱峰 d 代表未溴化的环，谱峰(e+f)代表溴化的环(Williams 等，1990)。

·p. 696·

^{1}H NMR 谱较为复杂，通常每个质子都出现多个谱峰，而不是单一谱线。这种多重谱线结构来自分子中邻近质子核间相互作用而造成的能级劈裂，所以一个核子可能出现多种跃进。由于这些劈裂是参与偶合的质子类型和偶合质子的键长及其键角的特征，了解劈裂的幅度有助于确定结构。关于自旋-自旋偶合的详细讨论在 NMR 基础书籍中可见(Becker，1980；Emsley 等，1965)。这种偶合在^{13}C 核子间没有发现，因为碳的同位素天然丰

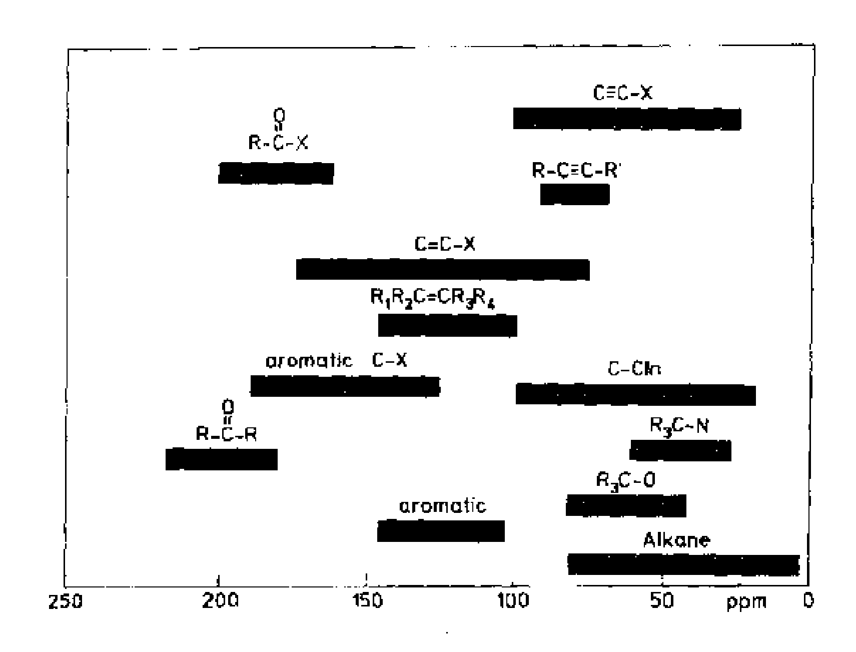


图10 23　常见碳13化学位移

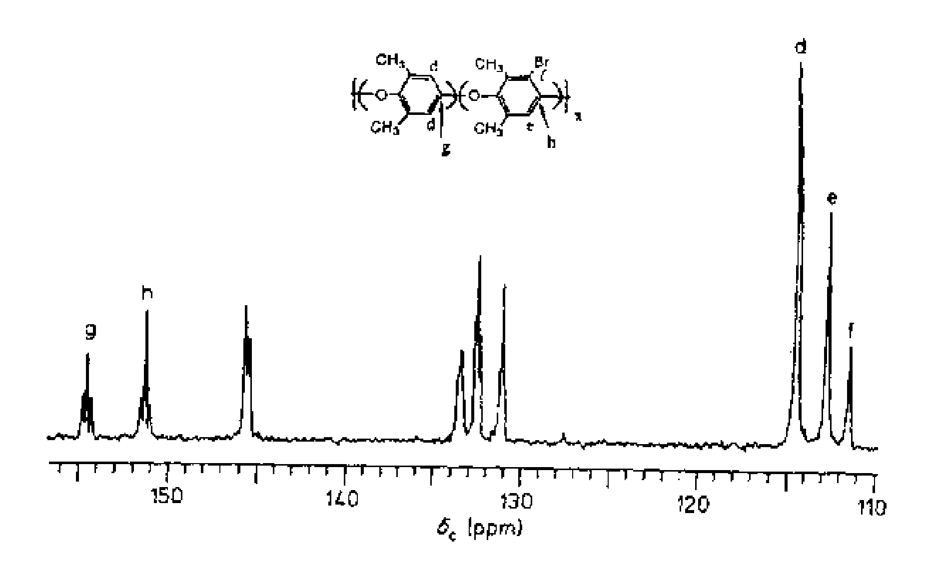


图10-24　溴化度为57mol%的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基氧)芳香区的碳 13NMR 谱(75.4MHz)。用于测定溴化度的谱峰均作了标记

度很低(只有1.1%的^{13}C核子与其它^{13}C核子相邻,其余都是与没有自旋的^{12}C同位素相邻)。

·p.697·

然而^{13}C核子与附近的质子间确实存在着偶合,在正规^{13}C谱中,这种现象是这样消除的:用拉莫尔频率照射质子以引发质子自旋态间的快速跃迁(质子去偶合)。于是碳核只遇到质子的平均自旋态,产生单一谱线。但是用质子去偶合所得^{13}C光谱作定量分析还有一些细节问题。

图10-25是聚(1,4-亚苯基醚砜)的^{1}H和^{13}C NMR谱图,在^{1}H谱中H_1和H_2的偶合是很明显的,每个峰都有双重线。裂距的大小,以频率(Hz)为单位是偶合常数,与波谱仪的

磁场强度无关。至于^{13}C 谱，由于质子去偶合，聚合物中四种不同的碳原子都分解为单峰。

类碳原子数成正比，但实际上要取得定量数据必须考虑两种因素。如上所述，在测定除了质子以外的其它核子，又同时采用质子去偶时，NOE 必须消除，只要在 rf 脉冲间的延迟时将去偶器断开(选择去偶)，保持正常平衡粒子数就行了。

作定量分析时，第二个必须考虑的因素就是，在 rf 脉冲破坏了平衡后，核子再达到玻尔兹曼粒子数分布所需要的时间。让核子回到较低自旋态的过程称为自旋点阵弛豫，就是核子将能量转移到它们的周围。作定量分析中，在 rf 脉冲间必须用充分的延迟，以保证所有的核子在下一次 rf 脉冲发生前完全弛豫了。这可能要许多秒钟，甚至几分钟，可能会妨碍迅速取得光谱。有时加入少量顺磁弛豫剂，如三乙酰丙酮铬(Ⅲ)[tris (acety-acetonato) chromium (Ⅲ)]以缩短除质子外其它核子的弛豫时间。由弛豫剂所带不成对电子引起电子-核子偶极-偶极弛豫效应，给核自旋回复基态提供了极有效的途径。其附带的好处是将 NOE 大部或全部消除了，因为产生 NOE 的核子偶极弛豫由于不成对电子的存在而消失了。

·p. 699·

可见用 NMR 对非质子核作定量分析时，若有可能应该加少量(50—75mg)弛豫剂在溶液里，以缩短 T_1，用选择去偶以消除可能剩余的 NOE，同时采取足够长的弛豫延迟(一般是几秒钟)以保证核子完全弛豫。而测质子时，只要简单地用适当长的弛豫延迟就够了，往往先测定材料的 T_1，再将弛豫延迟选择为最长的 T_1的几倍。

10.5.3.3 端基和支链

图10-1就是用^{29}Si NMR 对端基为甲基硅的液体聚二甲基硅氧烷进行端基分析的实例(第10.3.3.1节)。对端羟基液体聚二甲基硅氧烷也可进行类似的分析(图10-26)，其中聚合物链端硅原子的化学位移是－10.5ppm，而不是图10-1中的7ppm(－$SiMe_2OH$ 端基代替了－$SiMe_3$端基)，值得注意的是图10-26中硅烷醇端基含量少于1mol%。在理想条件下(浓溶液、端基与聚合物的其它峰能清晰地分解)，NMR 的检测水平可以达到0.01%

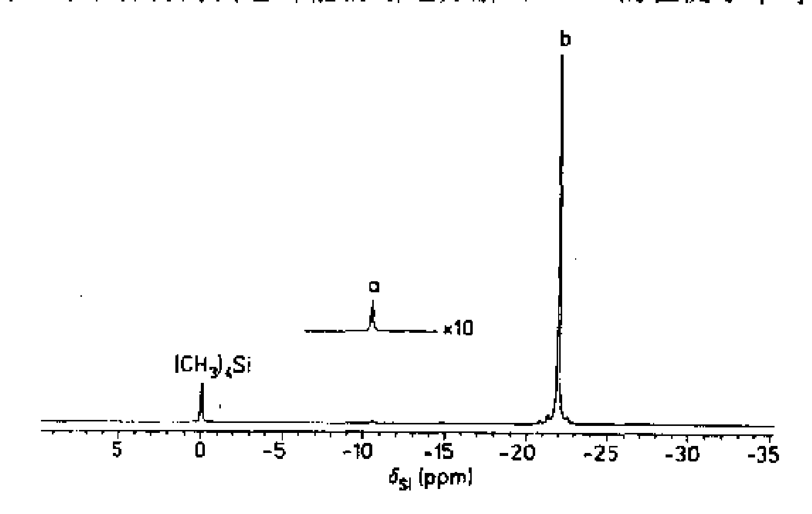


图10-26 端羟基液体聚二甲基硅氧烷的^{29}Si NMR 谱图(39.6MHz)，其平均聚合度，$\overline{DP}$～300。谱峰 a 归属于聚合物链端的硅原子，谱峰 b 归属于聚合物主链二甲基硅氧基重复单元

mole。

虽然^{13}C和^{29}Si NMR的灵敏度较低，用NMR测定端基时，往往还只能选择这些核。因为^{1}H化学位移的幅度要小10—20倍，结果端基峰总是被主链峰所掩盖。例如，图10-27是双酚A(BPA)聚碳酸酯[聚双(4-羟基苯基-2,2-丙烷)碳酸酯]的^{13}C NMR谱图，其端基为芳香亚乙炔基。亚乙炔基的碳峰与聚合物峰远离，端基得以清晰地分辨。而在^{1}H NMR谱中，端基的芳香质子就被聚合物峰掩盖了。

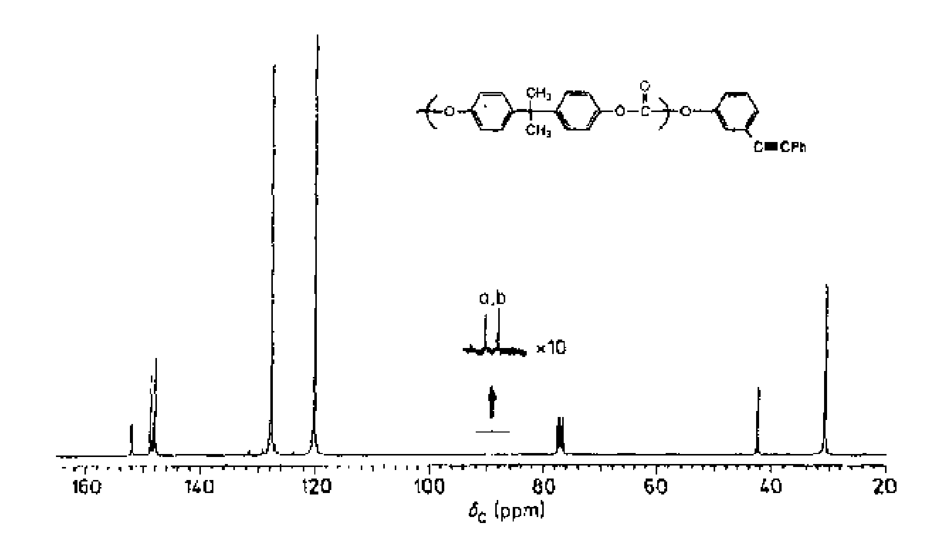


图10-27　双酚A聚碳酸酯的^{13}C NMR谱图(75.4MHz)，显示了芳香乙炔端基的峰

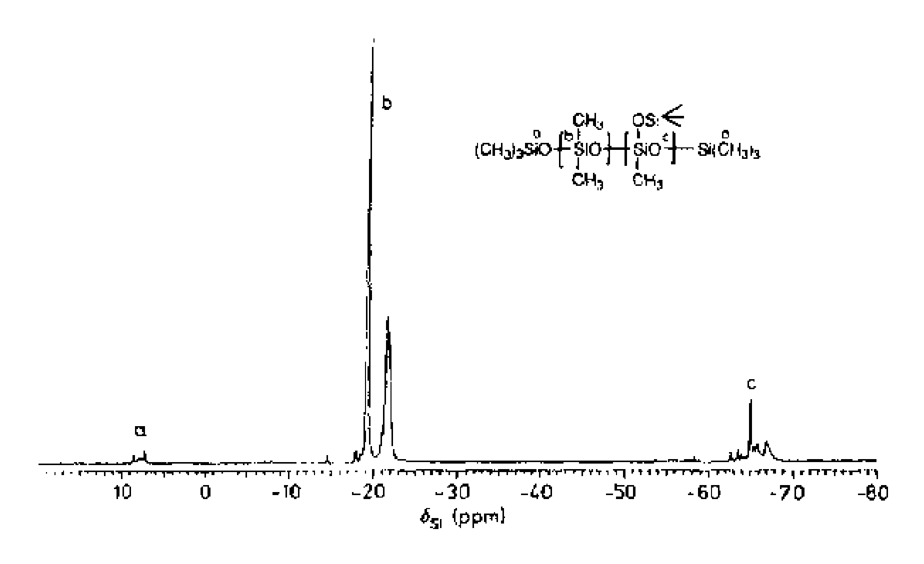


图10-28　带有三甲基硅端基的液体聚二甲基硅氧烷的^{29}Si NMR谱图，可看到聚合物链支化点所产生的共振。谱峰a来自三甲基硅端基，谱峰b来自主链重复单元，谱峰c归属于聚合物链支化点

聚合物的支链其含量若达到可测水平，也是可以检测的。^{29}Si和^{13}C NMR两者都是测定聚合物支链很有效的方法。图10-28展示了端基为三甲基硅的液体聚二甲基硅氧烷

的[29]Si NMR 谱，端基峰在7—9ppm，主链二甲基硅氧基重复单元在－19至－22ppm 和－63至－68ppm 一组峰。最后一组峰，来自聚合物链中支化点(20)

```
         CH3
          |
~~~~SiO—Si—OSi~~~~
          |
         OSi~~~~
```

20

聚合物中每一类硅粒子都呈现多峰，是由于化学位移对邻近基团和相隔好几个键的基团的影响很敏感。所以聚合物链端的三甲基硅基团的化学位移，随着相邻基团是一般的二甲基硅氧重复单元还是支化点而有所不同。

聚乙烯的支链也作过仔细的分析。如图10-29就是低密度聚乙烯的^{13}C NMR 谱图(Bovey 等，1976)，其中乙基、正丁基和正戊基支链都可分辨。

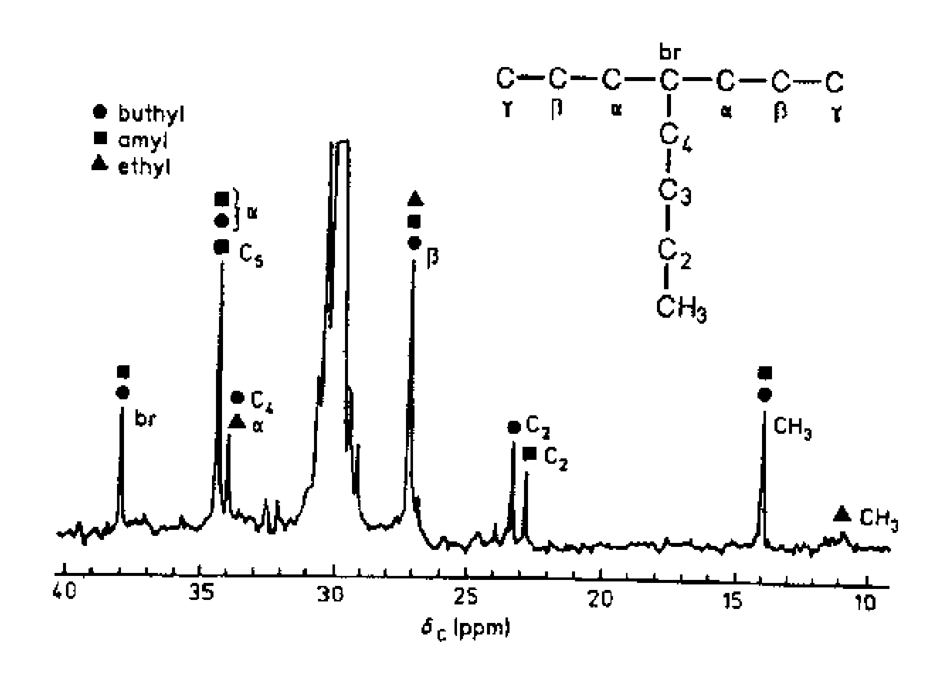


图10-29 低密度聚乙烯的^{13}C NMR 谱(25.2MHz)，可看到乙基，正丁基和正戊基支链(Bovey 等，1976)

·p. 701·

10.5.3.4 立构规整度

^{13}C NMR 比^{1}H NMR 更优越，这在研究聚丙烯的立构规整度中(Tonelli，1989)似乎表现得最清楚。图10-30是全同、无规和间同立构聚丙烯的^{1}H 和^{13}C 谱图。两种空间规整的聚丙烯(全同和间同立构)都给出简单的谱图，因为每种聚合物中都只有一种(两重复单元结构的)对子(dyad)。在全同立构聚丙烯中是内消旋对，而间同立构聚丙烯只有外消旋对(第10.2节)。还应指出，间同立构聚合物的谱图上出现一些附加的小峰，这说明其空间规整性不及全同立构聚合物那么纯净。

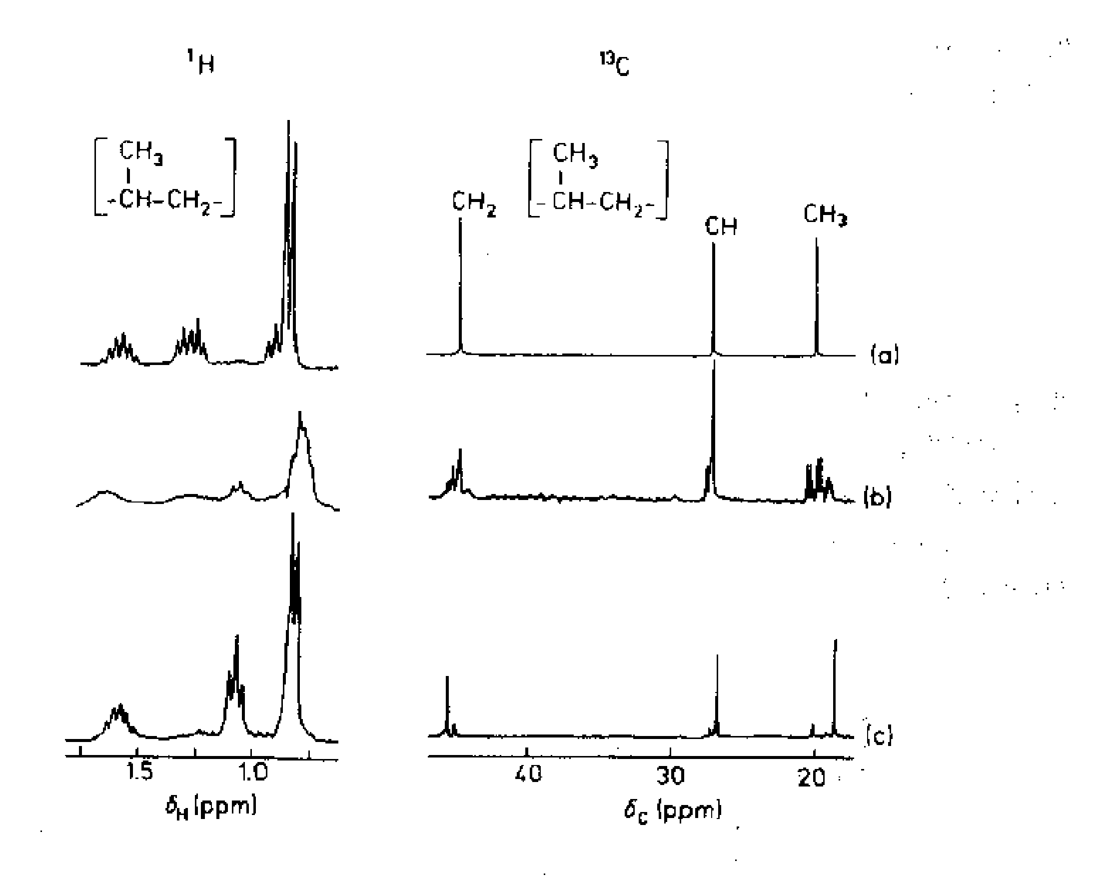


图10-30 聚丙烯的^{1}H(220MHz)和^{13}C(25MHz)NMR 谱,(a)全同立构(全部 m 配对),(b)无规立构(立体化学结构是无规的),(c)间同立构(全部 r 配对)(Tonelli,1989)

在无规立构聚丙烯的质子谱中,由于聚合物链的空间不规整性,有大量重叠的谱峰,得到分辨率很差的谱图。然而从图10-31中可见,在^{13}C 谱的甲基区五重复单元系列结构十之八九都分解出来了。显然,^{13}C NMR 谱是研究聚合物立体系列结构非常有力的技术。

·p. 702·

10.5.3.5 共聚单体系列

如第10.2节所述,当两种(或多种)单体共聚时,各单体在聚合物中的排列可有多种方式,可生成交替、嵌段或无规共聚物。化学位移对相邻基团性质的敏感性提供了一种方法,来估计所生成的聚合物结构属那种类型。这与分辨聚合物的不同空间系列结构相似,只不过这里是组成差别所造成的,而不是立体化学上的差别。例如图10-32是硅氧烷共聚物的^{29}Si NMR 谱图的一部分,共聚物中的二甲基硅氧基[(Me)$_2$SiO]和氢甲基硅氧基[(Me)(H)SiO](分别简称"D"和"D^H"基团)的含量为1:1。图中所示仅仅是二甲基硅氧基(D)中硅原子的谱区。三组谱峰中分离得最远的三重线结构归属于链的三单元结构。例如 D 基团中的硅核,两边是两个 D^{H}基,或一边是 D 另一边是 D^H,或两边都是 D,三者的化学位移都不同。同样的,随着这种三单元结构两旁的两个硅氧基结构(五单元结构)的差别,这类谱峰的化学位移还各有少许差别,在主要的三重线内还要形成三重线结构。相距越远的单元,对化学位移的影响越小。最后由于体系中七单元结构的分解,这些三重线还要再分裂为三

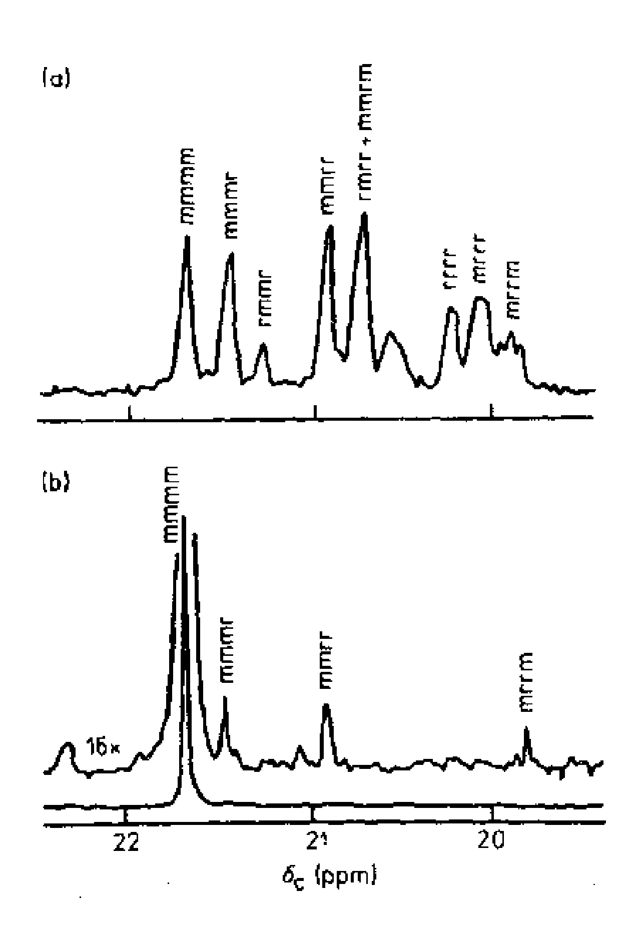


图10-31　无规立构聚丙烯^{13}C NMR 甲基区谱图，显示出化学位移对五个重复单元系列的灵敏度（获准翻印自 Tonelli 和 Schilling，1981。版权属美国化学会，1981）

重线。再下去由于在聚合物链上相当长的距离内都存在化学位移效应，谱峰间的空隙就几乎不能分辨了。在－36ppm 周围可以看到 D^H 基的相似的图形。

·p. 703·

分析图10-32可知，这种聚合物完全是无规共聚物，因为我们看到的是不同系列的统计分布。若为嵌段的，谱图上就会看到较长的均聚物系列占优势。图10-33所示也是 D 和 D^H 的1∶1共聚物同样的谱区，但这里 D 或 D^H 的均聚物系列较长，因此 DDD 三单元结构产生的峰强增高了，而 D^HDD^H 和 D^HDD 三单元系列少了。这种聚合物也是分子量较低的材料，谱图上其它的微细结构就是端基的邻近所产生的化学位移。

·p. 704·

由2，6-二甲基苯酚和2-烷基-6-甲基苯酚氧化偶合生成的共聚物(21)同样也可以用^{13}C NMR 表征（Williams 等，1982）。由70％2，6-二甲基苯酚和30％2-烷基-6-甲基苯酚（烷基是2-十六碳烷基）所制备共聚物的^{13}C NMR 谱图示于图10-34。154和156ppm 谱峰是由芳香环上的 C-4所产生的，这碳原子直接与氧原子相连，在烷基的间位。这个碳的化学位移对与这同一个氧原子所键合的相邻苯环上的取代基很敏感。所以这个二甲基取代的苯环上的 C-4若与另一个二甲基取代的苯环相邻（$\underline{A}$A），则其化学位移为154.8。若相邻苯环上

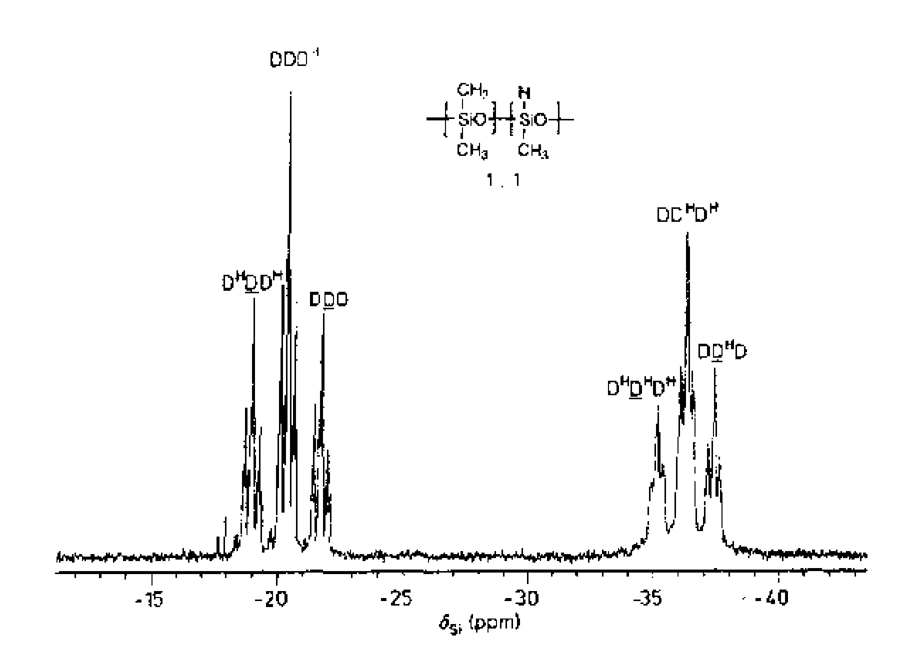


图10-32　含二甲基硅氧基(D)和(氢)甲基硅氧基(D^H)1∶1的无规共聚物的^{29}Si NMR 谱图(99.4MHz)(二甲基硅氧基区)。峰上的标记指出了三种不同的三单元结构(Gray 等1989)，其它多重谱线是五单元和七单元系列结构所产生的

一个取代基为甲基，另一个为2-十六烷基(A̲B)，则其化学位移为155.3ppm。同样的，甲基，2-十六烷基取代的苯环上的C-4若与另一个甲基，2-十六碳烷基取代的苯环相邻(B̲B)，其化学位移的156.0ppm，若其相邻苯环是二甲基取代的(B̲A)，则其化学位移为155.4ppm。

图10-33　二甲基硅氢烷和氢甲基硅氧烷(DD^H)1∶1共聚物的^{29}Si(59.6MHz)NMR 谱图，它所含均聚物系列比统计分布的长些(部分嵌段的)

在具有长嵌段的嵌段共聚物中，均聚型系列$(A)_n$和$(B)_n$

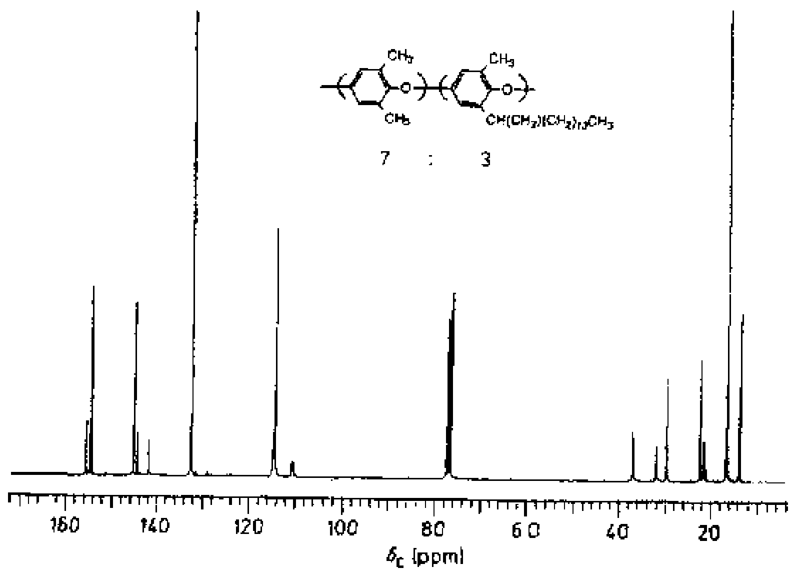
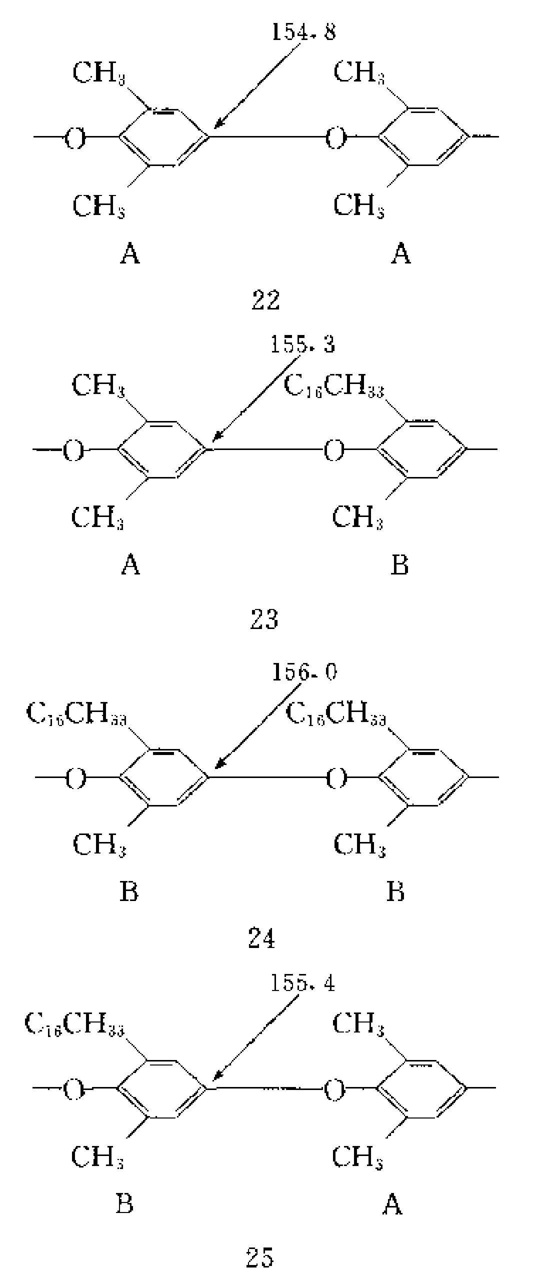


图10-34　由2,6-二甲基苯酚(70%)和2-(2-十六碳烷基)-6-甲基苯酚(30%)制备的^{13}C(75.4MHz)NMR 谱图

·p.705·

21



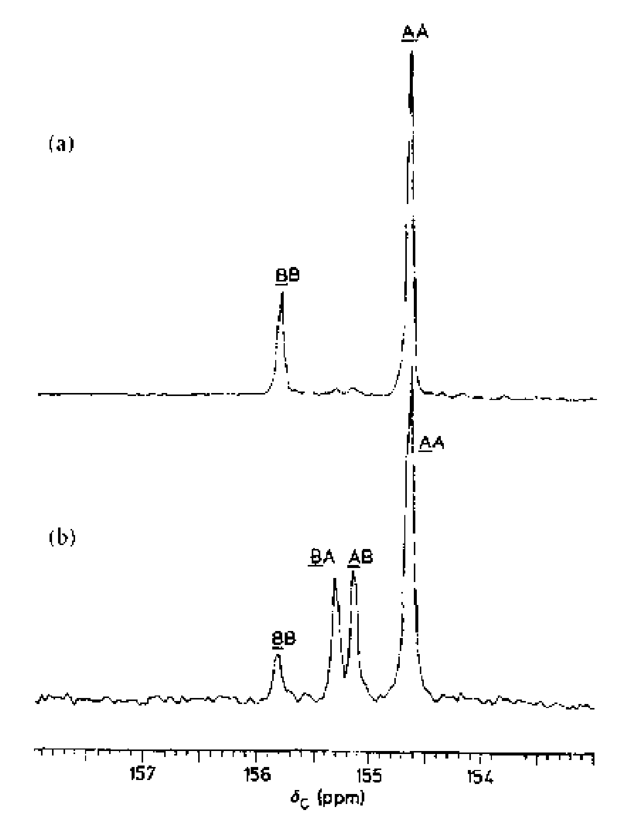


图10-35　(a)图10-34所示嵌段共聚物^{13}C NMR 谱中154—156ppm(C-4)谱区的放大;(b)由同样两种单体单元组成的无规共聚物同样谱区的放大图。两单之系列含意文中已叙述

占多数，这可以从谱图上 AA 和 BB 对子的含量测出来。只有很少量的交接单元(BA 和 AB)。正如图10-35(a)中所示，它是图10-34(70:30的嵌段共聚物)中154—156ppm 谱区的放大。在完全无规的共聚物中，这些对子的含量是符合统计分布的，图10-35(b)就是无规共聚物的这一谱区，它所含的两种单体比与前者相同(70:30)，AB 和 BA 对子峰的强度与 B 单体在整个分子链上的统计分布相吻合。

上述这些应用全靠聚合物分子链上微细结构或远程结构的变化而造成化学位移的少

量差别。除非很细心地制取适当的模型体系和掌握样品，否则数据可能很复杂而混乱并难以分析。诸如分子量降解、聚合物分子链结构的变化，以及聚合物中带有各种添加剂等因素，都会造成谱图相当大的差异。总之，NMR 波谱法只要使用得当，在细致地研究聚合物分子结构方面，它是最为优越的。

10.6 致　谢

作者衷心感谢 P. Gundlach 先生、E. Parks 女士、P. Donahue 先生和 J. Smith 女士为本章提供数据方面的帮助。

10.7 参考文献

Archibald, W. J. (1947), *J. Phys. Coll. Chem.* *51*, 1204.

Baijal, M. D. (Ed.) (1980), *Plastic Polymer Science and Technology*. New York: John Wiley and Sons.

Becker, E. D. (1980), *High Resolution NMR*. New York: Academic Press.

Bovey, F. A. (1972), *High Resolution NMR of Macromolecules*. New York: Academic Press.

Bovey, F. A., Tiers, G. V. C., Filipovich, G. (1959), *J. Polym. Sci.* *37*, 73.

Bovey, F. A., Schilling, F. C., McCrackin, F. L., Wagner, H. L. (1976), *Macromolecules* *9*, 76.

Brandrup, J., Immergut G. H. (Eds.) (1975), *Polymer Handbook*, 2nd. ed. New York: John Wiley and Sons, Chap. 4.

Cooper, A. R. (1989), *Determination of Molecular Weight*. New York: John Wiley and Sons.

Cornell, S. W., Koenig, J. L. (1969), *Macromolecules* *2*, 540.

Craver, C. D. (Ed.) (1983), *Polymer Characterization, Advances in Chemistry Series 203*. Washington: American Chemical Society.

Elmgren, H. (1982), *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* *20*, 57.

Emsley, J. W., Feeney, J., Sutcliffe, L. H. (1965), *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 1. London: Pergamon Press.

Ende, H. A., Stannett, V. (1964), *J. Polym. Sci.* *A 2*, 4047.

Ernst, R. R., Anderson, W. A. (1966), *Rev. Sci. Inst.* *37*, 93.

Flory, P. J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, New York: Cornell University Press.

Flory, P. J., Fox, T. G. (1951), *J. Amer. Chem. Soc.* *73*, 1904.

Fyfe, C. A. (1983), *Solid State NMR for Chemists*. Guelph: C.F.C. Press.

Giddings, J. C. (1973), *J. Chem. Ed.* *50*, 667.

Gray, G. W., Hawthorne, W. D., Lacey, D., White, M. S. (1989), *Liquid Crystals* *6*, 503–513.

Grubisic, Z., Rempp, P., Benoit, M. (1967), *J. Polym. Sci.* *B5*, 753.

Janca, J. (Ed.) (1984), *Steric Exclusion Liquid Chromatography of Polymers*. New York: Marcel Dekker.

Koenig, J. L. (1980), *Chemical Microstructure of Polymer Chains*. New York: John Wiley and Sons.

Komoroski, R. A. (Ed.) (1986), *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*. Deerfield Beach: VCH Publishers.

Moore, J. C. (1964), *J. Polym. Sci.* *A2*, 835.

Ouano, A. C., Kaye, W. (1974), *J. Polym. Sci.* *A-1 12*, 1151.

Randall, J. C. (1977), *Polymer Sequence Determination: Carbon-13 NMR Method*. New York: Academic Press.

Schaefer, J. (1969), *Macromolecules* *2*, 210.

Schimpf, M. E., Giddings, J. C. (1987), *Macromolecules* *20*, 1561.

Siesler, H. W., Holland-Moritz, K. (1980), *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*. New York: Marcel Dekker.

Silas, R. S., Yates, J., Thornton, V. (1959), *Analytical Chemistry* *31*, 529, and references therein.

Snyder, R. G. (1967), *J. Chem. Phys.* *47*, 1316.

Tonelli, A. E. (1989), *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection*. New York: VCH Publishers, pp. 28–30.

Tonelli, A. E., Schilling, F. C. (1981), *Accts. Chem. Res.* *14*, 233.

Vidrine, D. W., Lowry, S. R. (1983) in: *Polymer Characterization*, Ch. 34, *Adv. Chem. Ser. No. 203*: Craver, C. D. (Ed.). Washington: American Chemical Society, pp. 595–613.

White, C. M., Orlando, C. M. (1975), in: *Polyethers, ACS Symp. Ser. No. 6*. Washington: American Chemical Society, p. 169.

White, D. M., Klopfer, H. J. (1970), *J. Polym. Sci. Part A-1* *8*, 1427.

White, D. M., Klopfer, H. J. (1972), *J. Polym. Sci. Part A-1* *10*, 1565.

White, D. M., Loucks, G. R. (1984), *ACS Polym. Preprints*, *25 (1)*, 129.

Williams, E. A., Donahue, P. E., Loucks, G. R., Davis, G. C. (1982), unpublished results.

Williams, E. A., Skelly Frame, E. M., Donahue, P. E., Marotta, N. A., Kambour, R. P. (1990), *Applied Spectroscopy* *44*, 1107.

Yau, W. W., Kirkland, J. J., Bly, D. D. (1979), *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatograph: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*. New York: John Wiley and Sons.

Zimm, B. H. (1948), *J. Chem. Phys.* *16*, 1099.

一般阅读资料

Allcock, H. R., Lampe, F. W. (1990), *Contemporary Polymer Chemistry*. Englewood Cliffs (NJ): Prentice-Hall.

Baijal, M. D. (Ed.) (1980), *Plastic Polymer Science and Technology*. New York: John Wiley and Sons.

Becker, E. D. (1980), *High Resolution NMR*. New York: Academic Press.

Bovey, F. A. (1972), *High Resolution NMR of Macromolecules*. New York: Academic Press.

Cooper, A. R. (1989), *Determination of Molecular Weight*. New York: John Wiley and Sons.

Flory, P. J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, New York: Cornell University Press.

Koenig, J. L. (1980), *Chemical Microstructure of Polymer Chains*. New York: John Wiley and Sons.

Randall, J. C. (1977), *Polymer Sequence Determination. Carbon-13 NMR Method*. New York: Academic Press.

Siesler, H. W., Holland-Moritz, K. (1980), *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*. New York: Marcel Dekker.

索　引